

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 20 gennaio 1907.

F. D' OVIDIO Vicepresidente.

MEMORIE E NOTE

DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Ricerche sulla costituzione del diossietilene.* Nota di E. PATERNÒ e R. SPALLINO.

Uno di noi, in una conferenza tenuta alla Società Chimica di Roma il 12 marzo 1905, intorno all'ossigeno tetravalente, si occupò della possibilità dell'esistenza di una classe di composti di ossonio, nei quali sia contenuto un gruppo di due atomi di ossigeno tetravalenti, tra di loro collegati e scambiantesi una sola valenza, come è indicato dallo schema



aggiungendo che probabilmente a questo tipo corrispondevano: nel campo della chimica inorganica i composti di due molecole di anidride arseniosa con una di ioduro di potassio studiati da Schiff e Sestini⁽¹⁾ e da Rüdorff⁽²⁾, ed in quello della chimica organica il composto di ossido di etilene e di bromo ottenuto dal Würtz⁽³⁾, per i quali potevano scriversi le formole:

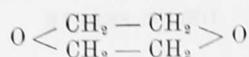


(1) Gazz. Chim., t. XV, pag. 156.

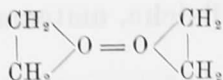
(2) Berichte 1885, pp. 86 e 88.

(3) Annales de Ch. et de Phys. t. 69, pag. 321.

Ammesse queste formole ne veniva che il polimero dell'ossido di etilene descritto dal Würtz e generalmente rappresentato con la formola



avrebbe dovuto rappresentarsi invece con l'altra



contenente due atomi di ossigeno tetravalente.

L'importanza dell'argomento ci ha spinto ad intraprendere una serie di esperienze i cui primi risultati furono da noi comunicati alla Società Chimica di Roma nella seduta del 10 dicembre 1905. Ma con nostra meraviglia nell'ultimo fascicolo del *Chemisches Zentralblatt* (1907, Bd. 1, n° 1, 2 gennaio) a pag. 15 abbiamo letto il sunto di un lavoro di A. Faworski sullo stesso argomento, nel quale nessun cenno è fatto del nostro studio quantunque, come abbiamo detto, pubblicato nei *Rendiconti della Società Chimica di Roma*, vol. III, pag. 186, da più di un anno.

Prima di ogni altro abbiamo voluto vedere se il peso molecolare del bromuro di ossido di etilene corrispondeva alla formola doppia $(C_2H_4O)_2Br_2$. Abbiamo preparato il composto seguendo precisamente il processo seguito dal Würtz; soltanto, invece di chiudere i tubi alla lampada, li abbiamo chiusi con un buon turacciolo di gomma; nelle numerose preparazioni da noi fatte abbiamo sovente avuto delle esplosioni, quando il miscuglio di ossido di etilene e di bromo non era tenuto raffreddato con sale e neve sino a che si raprendeva in massa solida, ciò che spesso richiedeva più di 2 giorni di tempo. In media da gr. 100 di ossido di etilene abbiamo ottenuto nelle migliori preparazioni gr. 105 del bromuro. Ne abbiamo trovato il p. di fus. a 65° e abbiamo constatato che esso è un composto pochissimo stabile: lasciato nel vuoto in presenza di acido solforico, si volatilizza completamente e rapidamente e nella campana si rinvengono vapori di bromo.

Per le determinazioni crioscopiche il solvente più appropriato ci è sembrata la benzina.

I risultati ottenuti sono stati i seguenti:

	Concentrazione	Abb. termometrico	Coeff. d'abbassam.	P. M.
I	2,60	0,64	0,246	207
II	2,88	0,77	0,267	190,7
III	3,09	0,74	0,259	212,6
IV	3,77	0,99	0,262	193,8
V	3,78	0,88	0,232	218,7
VI	6,79	1,62	0,238	213,6

Il punto di congelazione della benzina adoperata era 5°,20. Questi risultati non lasciano dubbio che il composto abbia la formola $(C_2H_4O)_2Br_2$, per la quale si calcola il p. m. 248.

Anche il *diossietilene* fu da noi preparato seguendo precisamente le indicazioni del Würtz. Dopo tre o quattro distillazioni frazionate si ottiene allo stato di completa purezza, ed allora bolle a 101°, si solidifica nella neve e fonde a 9°. Il primo fatto che abbiamo osservato relativamente a questo corpo, che dal Würtz era stato detto indifferente, si è che esso si combina alla temperatura ordinaria direttamente col bromo per rigenerare il bromuro dal quale si era preparato; basta fare arrivare vapori di bromo in un tubo contenente del diossietilene, perchè immediatamente nelle pareti del tubo si depongano dei bei cristalli gialli del bromuro. Il bromo gocciolando nel diossietilene raffreddato perde il suo colore, ed il tutto si rapprende ben presto in una massa cristallina. Insomma il bromo si comporta come coi composti contenenti un doppio legame.

Noi, oltre al composto col bromo, abbiamo preparato i composti del diossietilene col jodio, con l'acido solforico e con alcuni sali metallici.

Il *joduro* $(C_2H_4O)_2I_2$ si prepara facilmente aggiungendo del jodio al diossietilene e scaldando leggermente; il jodio si scioglie e si forma un liquido color rosso intenso, che si rapprende per il raffreddamento in bei cristalli, fusibili a 85°, che distillano inalterati, probabilmente dissociandosi allo stato di vapore.

Avendo osservato che tanto il bromuro quanto il joduro del diossietilene con l'idrato di argento rigenerano il diossido e danno bromuro o joduro di argento, abbiamo ricorso a questa reazione per fare speditamente l'analisi del joduro.

Gr. 0,8454 di sostanza fornirono gr. 1,1599 di AgI onde si calcola

Iodio % 74,20

mentre per la formola $(C_2H_4O)_2I_2$ si calcola:

Iodio 74,26.

Il *solfo* $(C_2H_4O)_2H_2SO_4$ si prepara facilmente aggiungendo acido solforico concentrato al diossietilene; si rapprende il tutto in una massa bianca cristallina, che si scioglie completamente nell'acqua e nell'alcool decomponendosi. Nella benzina si scioglie a caldo, ma il riscaldamento non può prolungarsi perchè la soluzione annerisce. Operando rapidamente per il raffreddamento della soluzione benzolica si ottengono bellissimi aghi bianchi, che sono deliquescenti e si alterano all'aria umida. Si possono conservare in essiccatore in presenza di anidride fosforica. Questi cristalli si fondono a 101°, in un liquido incolore, che in ambiente assolutamente privo di umidità, per

il raffreddamento si rapprende in una massa incolore. Abbiamo fatto l'analisi di questo composto per via ponderale e per via volumetrica.

Gr. 0,0685 di sostanza ci hanno fornito gr. 0,086 di solfato di bario, ossia

Acido solforico per 100 . . . 52,84

gr. 0,2014 di sostanza sciolta in acqua consumarono c. c. 21,5 di Na OH $\frac{N}{10}$,

gr. 0,2047 consumarono c. c. 22 di soda $\frac{N}{10}$ onde

Acido solforico per 100 . . . 52,38 52,66.

Per la formola $(C_2H_4O)_2H_2SO_4$ si calcola:

Acido solforico % 52,68.

Il diossietilene si combina con la maggiore facilità col *cloruro mercurico* e fornisce il composto $(C_2H_4O)_2HgCl_2$. Si prepara mischiando la soluzione di sublimato con diossietilene, e si ottiene immediatamente sotto forma di un precipitato bianco, solubile nell'acqua calda, nell'alcool, nell'etere e può aversi ben cristallizzato. Per lo scaldamento sublima.

All'analisi abbiamo avuto i seguenti risultati:

Gr. 0,2754 di sostanza fornirono gr. 0,2150 di Ag Cl, e perciò

Cloro % 19,77

mentre si calcola 19,78.

Fra le varie reazioni che abbiamo tentato ci ha dato risultati degni di attenzione l'azione dell'acido jodidrico concentrato sul diossietilene a 140° in tubi chiusi. Si separa dell'iodio e nel prodotto ottenuto ci è stato possibile di riconoscere la presenza di un joduro alcoolico, probabilmente joduro di etile, e la formazione di acido acetico, che fu riconosciuto alle sue reazioni e preparandone ed analizzandone il sale di argento. Saturando il prodotto acquoso che distilla fra 100-105° con carbonato d'argento, filtrando dal Ag I, e svaporando a b. m. si ebbero degli aghi splendidi che diedero i seguenti risultati:

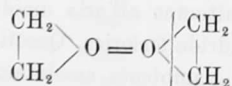
Gr. 0,2788 diedero gr. 0,2137 di AgCl onde per 100

Ag 57,74,

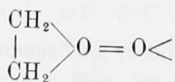
mentre si calcola per l'acetato

Ag 57,75.

Questa reazione si può spiegare facilmente ammettendo che il diossietilene si scinda secondo la linea punteggiata



e che il gruppo



si trasformi per trasposizione in acido acetico, mentre il



addizionando HI fornisca il joduro di etile.

Abbiamo pure fatto dei tentativi per preparare il composto del diossietilene col cloro e con l'acido cloridrico, ma finora non abbiamo avuto risultati degni di nota. Abbiamo anche fatto agire su di esso l'acido ipocloroso ed il joduro di cianogeno senza miglior frutto.

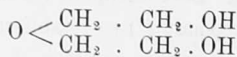
Il diossietilene si combina al percloruro di fosforo; riscaldando in tubi chiusi con percloruro e ossicloruro di fosforo reagisce, e fra i prodotti della reazione si ottiene del cloruro di etilene.

Ossidato col permanganato potassico fornisce acido carbonico col acido ossalico.

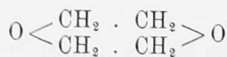
Queste esperienze, dalle quali così chiaramente risulta che il diossietilene ha il comportamento dei composti contenenti un doppio legame, e dall'altro lato quello tipico dei composti contenenti l'ossigeno basico, ci facevano propendere per la formola ossonica che abbiamo sopraccennato, quantunque non potessero considerarsi come decisive, ed in questo senso ci siamo espressi nella comunicazione fatta alla Società Chimica il 10 dicembre 1905.

Ma prima di procedere oltre abbiamo voluto esaminare se la supposizione annunciata molto tempo addietro dal Laurenço della identità dell'anidride dietilenica (p. eb. 95°) col diossietilene del Würtz (1) fosse confermata, e perciò abbiamo preparato un poco del prodotto della reazione del bromuro di etilene col glicol in tubo chiuso a 140°.

Il composto ottenuto si combina col bromo per dare il bromuro così caratteristico del diossietilene, e perciò è senza dubbio con esso identico. Questo risultato è evidentemente di una grande importanza per il problema che studiamo. Non può mettersi in dubbio che l'anidride dietilenica del Laurenço, la quale si forma dal glicol dietilenico



abbia la struttura



(1) Ann. Ch. [3] 67, 275.

e resta perciò esclusa per il diossietilene la formola che il Paternò aveva supposto.

Comunque sia queste esperienze sono sempre di una notevole importanza, perchè le proprietà ossoniche tanto nette e caratteristiche che manifesta uno degli atomi di ossigeno del diossietilene, in confronto a tutti gli altri corpi che sono stati studiati, sono del maggiore interesse e meritano di attirare l'attenzione dei chimici, tanto più che prima di ora la tetravalenza dell'ossigeno nei vari composti si era svelata rispetto agli acidi e mai rispetto al bromo o al jodio. L'argomento è meritevole di più attento studio, e noi continueremo le nostre ricerche, nella speranza che questa volta ne arriverà notizia al signor Faworski.

Geologia. — *I pretesi grandi fenomeni di carreggiamento della Sicilia.* Nota del Corrispondente GIOVANNI DI-STEFANO.

Fisica. — *La scintilla elettrica nel campo magnetico.* Nota preliminare del Corrispondente A. BATTELLI e di L. MAGRI.

Matematica. — *Il problema di Dirichlet considerato come limite di un ordinario problema di minimo.* Nota di GUIDO FUBINI, presentata dal Socio L. BIANCHI.

Le Note precedenti saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

Matematica. — *Encore une observation sur les fonctions dérivées.* Nota di HENRI LEBESGUE, presentata dal Socio C. SEGRE.

Dans quatre Notes de ces Rendiconti ⁽¹⁾ M. Beppo Levi s'est proposé, entre autres choses, de légitimer certains énoncés que j'ai donnés dans mes *Leçons sur l'Intégration et la recherche des fonctions primitives*. Dans la première de ces Notes M. Levi critiquait les raisonnements qui m'avaient conduit à ces énoncés ; j'ai répondu ⁽²⁾ en rétablissant quelques raisonnements intermédiaires, que j'avais cru pouvoir omettre, et en réparant une erreur par l'addition de *neuf* lignes à mon raisonnement primitif.

⁽¹⁾ Vol. 15, 1^o semestre, 1906, pp. 433, 551 674 ; 2^o semestre 1906, pag. 358.

⁽²⁾ Vol. 15, 2^o semestre 1906, pag. 3.