ATTI

DELLA

REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

1° SEMESTRE.

ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica. — *Sul comportamento degli eteri borici con gli alcoolati* [1]. Nota di LIVIO CAMBI, presentata dal Socio R. NASINI.

Occupandomi del comportamento dei boro alchili con gli alcali e gli alcoolati [2], cioè dei composti del tipo $[BR_3 . OH]' K$, accennai, per analogia, al composto del borato di etile con l'alcoolato sodico, $B(OC_2H_5)_4 . Na$, ottenuto da Copeaux per semplice addizione diretta [3].

H. Copeaux osservò, inoltre, che tale composto a 200° non cede etere borico; l'alcoolato sodico in esso combinato non reagisce con lo ioduro di etile a 140°. Ciò attesta la notevole stabilità del sale.

A questo interessante prodotto Copeaux diede la costituzione seguente: $B\equiv(OC_2H_5)_4$ [4]. Ammettendo il boro come pentavalente. H. Kauffmann [5]
$\diagdown Na$
discutendo della valenza del boro, citava questo sale, e, oltre alla formola di Copeaux, prendeva in considerazione l'altra $NaO—B\equiv(OC_2H_5)_3$; però
$\diagdown C_2H_5$
questa formola non trova alcun riscontro nelle reazioni del composto.

Come dissi, venni allo studio delle reazioni degli eteri borici per la simiglianza di comportamento che essi hanno con i boro alchili di cui mi occupo. Ho verificato i dati di Copeaux: non solo, ma ho generalizzato la reazione ad altri eteri dell'acido borico. Ho isolato i sali ossimetilici di sodio, litio, potassio, calcio: quelli ossietilici di sodio, potassio, tallio (talloso): infine il sale ossipropilico di sodio.

Tutti questi composti hanno una notevole stabilità, riscaldati anche nel vuoto non cedono l'etere borico in essi combinato. Essi partecipano, in soluzioni alcooliche assolute, a reazioni di doppio scambio che illustrano il loro carattere salino.

Una soluzione metilalcoolica del sale $K . B(OCH_3)_4$ fornisce, con cloruro di litio in egual solvente, cloruro di potassio, che precipita; e dalla soluzione, per svaporamento, si ottiene il sale di litio corrispondente:

$$K . B(OCH_3)_4 + Li\,Cl = K\,Cl + Li . B(OCH_3)_4 .$$

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di elettrochimica del R. Istituto tecnico superiore di Milano, diretto dal prof. G. Carrara.

(2) Rendiconti della Soc. chim. ital., pag. 327 (1913).

(3) Compt. Rend., *127*, pag. 721 (1898).

(4) Ibidem, pag. 722.

(5) H. Kauffmann, *Die Valenzlehre*, pag. 232 (1911).

E viceversa, la soluzione etilica del sale pure potassico ossietilico con acetato talloso separa, finamente cristallino, il sale talloso, e rimane in soluzione l'acetato alcalino:

$$K.B(OC_2H_5)_4 + CH_3.CO_2.Tl = Tl.B(OC_2H_5)_4 + CH_3.CO_2.K.$$

Il calcio metallico si discioglie rapidamente nella soluzione metilalcoolica dell'etere $B(OCH_3)_3$, per fornire il sale solubilissimo $Ca[B(OCH_3)_4]_2$.

Questi sali quindi potremo considerarli come derivati da acidi, certamente assai instabili, tetraossialchilborici: $H'[B(OR)_4]$. Essi si idrolizzano in acqua, generando alcool e metaborato alcalino:

$$[B(OR)_4]' \longrightarrow [B(OH)_4]' \longrightarrow BO_2' \text{ (1)}.$$

Il qui descritto comportamento degli eteri borici si riconnette con quello, ben noto e ripetutamente studiato, dell'acido borico con alcune sostanze a funzione alcoolica. È noto che la mannite, la glicerina, addizionandosi in soluzione acquosa all'acido borico, possono ionizzare, almeno entro il limite di sensibilità di taluni indicatori, un atomo di idrogeno per ogni atomo di boro. Probabilmente questi acidi complessi hanno una costituzione analoga al tipo di cui mi occupo, cioè una struttura intesa, in linea generale, secondo la formola $H\left[B\begin{matrix}(OH)_3\\OR\end{matrix}\right]'$.

Ma il comportamento degli eteri borici ha un'importanza che va oltre la chimica del boro. Già Beilstein (2) prevedeva che gli alcoolati si sarebbero addizionati agli eteri degli acidi carbossilici. Geurther (3) ricercò questi composti, d'addizione ma non isolò alcun prodotto, probabilmente per la loro instabilità. Certo però tali composti, in soluzione per lo meno, debbono intervenire in numerose reazioni degli eteri degli acidi carbossilici che si compiono in presenza di alcoolati. Questa supposizione, generalmente ammessa, è avvalorata dal fatto che si conoscono derivati di questo tipo di alcuni eteri dell'acido benzoico. Claisen ha descritto il sale ottenuto anche dal metilato sodico e dall'etere benzilico, $C_6H_5\begin{matrix}OC_7H_7\\OCH_3\\ONa\end{matrix}$ (4), oppure dall'etere metilico e dal benzilato sodico.

(1) Richiamo gli idrati $NaBO_2.2H_2O$ e $NaBO_2.4H_2O$, a proposito della possibilità di un anione $B(OH)'_4$.

(2) Beilstein, Bull. Soc. Chim., pag. 14 (8 febbr.) 1859.

(3) Geurther, Bull. Soc. Chim., XII, pag. 369 (1869).

(4) Claisen, Berichte, *20* (1887), 646.

Citerò a tal proposito una reazione che trova un riscontro particolare negli eteri borici. Da molto tempo è noto che certe reazioni di doppio scambio fra alcoli ed eteri:

$$Ac—OR_{,} + R_{,,}.OH \rightleftarrows Ac—OR_{,,} + R_{,}.OH\ ;$$

si compiono con singolare facilità in presenza di alcoolati. Si può presumere che intervengano composti del tipo succitato (¹). Infatti, aggiungendo, ad una soluzione propilalcoolica di propilato sodico, borato trietilico, precipita immediatamente un sale, poco solubile, che è identico a quello ottenuto dall'etere borico propilico e dal propilato sodico: $NaB(OC_3H_7)_4$. Analoga reazione si compie fra etere borico etilico e metilato sodico in alcool metilico. Si hanno quindi, in questo caso, rapidissimi i fenomeni di doppio scambio su ricordati.

Passando ad un altro gruppo di composti, ricorderò che molti nitroderivati si combinano con gli alcali o alcoolati per generare quei sali cui Angeli diede la costituzione $R—N\begin{cases}OK\\OCH_3\\O\end{cases}$ (²). Questi composti vennero ravvicinati appunto a quelli forniti dagli eteri degli acidi carbossilici (³).

In questi vari gruppi di composti noi troviamo una manifestazione generale: essi si comportano, rispetto agli alcali o agli alcoolati, come anidridi (⁴), che si salifichino sommando intere molecole di alcali. Ciò corrisponde al comportamento di quegli acidi che Werner ha chiamati anidroacidi (⁵); ed anche nei casi qui discussi potremo ricondurre tale proprietà ad una attività dell'atomo centrale che tende a saturare le sue affinità residuali:

$$\left[\begin{matrix}RO\\RO\end{matrix}\!\!>\overset{III}{B}<\!\!\begin{matrix}OR\\OR\end{matrix}\right]' ;\quad \left[\begin{matrix}R_{,}\\RO\end{matrix}\!\!>\overset{IV}{C}<\!\!\begin{matrix}O\\OR\end{matrix}\right]' ;\quad \left[\begin{matrix}R_{,}\\O\end{matrix}\!\!>\overset{V}{N}<\!\!\begin{matrix}O\\OR\end{matrix}\right]'$$

È un comportamento analogo, per citare un caso ben noto, a quello dell'idrato platinico, $Pt(OH)_4$, nella salificazione.

Parte sperimentale.

Gli eteri borici vennero preparati col metodo di Schiff; i varî alcooli anidri vennero posti a reagire in tubo chiuso, alle temperature volute, con

(¹) Purdie B *20* (1887), 1554.

(²) Angeli, Gazzetta chimica it., *27*, II, pag. 366.

(³) Hantzsch u. Rinckenberger, Berichte, *32*, I, pp. 629 e 630.

(⁴) Ricorderò anche il composto $\begin{matrix}HO\\H\end{matrix}\!\!>N<\!\!\begin{matrix}O\\OR\end{matrix}$ ammesso da Bayer e Williger [Berichte, *34*, pag. 755 (1901)].

(⁵) Werner, Neure Anchaungen, 2 Auf., pp. 231 e 232.

la quantità calcolata di anidride borica. Essi vennero poi rettificati per distillazione frazionata; in qualche caso si usò il cloruro di calcio fuso [1] per separare da essi la più gran parte dell'alcool rimasto incombinato.

In accordo con i dati dei diversi autori, l'etere metilico bolliva a 65°-66° a pressione ordinaria; quello etilico a 121°, e quello propilico-normale a 175°.

I composti che descriverò vennero ottenuti aggiungendo l'etere borico, in lieve eccesso, alla soluzione di alcoolato: e i composti, cristallizzati o per raffreddamento o per lenta evaporazione delle soluzioni in ambiente secco su acido solforico, vennero rapidamente lavati con l'alcool *assoluto*, asciugati fra carta bibula secca, e analizzati. Operando, in questo, diversamente da Copeaux che distillò semplicemente l'alcool della sua miscela nel vuoto e poi seccò il residuo su acido solforico. A Copeaux sfuggirono in questo modo i fenomeni di cristallizzazione del suo sale, che infatti, come gli altri sali alcalini da me preparati, si separa con solvente di cristallizzazione.

Le analisi per quel che riguarda la determinazione dell'alcali e dell'acido borico vennero eseguite disciogliendo il sale nell'acqua: l'alcali con $HCl\,\frac{n}{10}$, con metilorange; poi, dopo aggiunta di mannite, l'acido borico veniva dosato con $Ba(OH)_2\,\frac{n}{10}$ e fenolftaleina.

I gruppi ossietilici o ossimetilici presenti nei varî composti vennero determinati con il metodo Zeisel, usando un apparecchio simile a quello usato da Goldschmiedt [2] per la determinazione dell'alcool di cristallizzazione [3].

Sali ossimetilici.

Questi sali vennero preparati o dall'etere borico trimetilico e alcoolato metilico in alcool metilico anidro, o dall'etere trietilico e alcoolato metilico nello stesso solvente.

I) $Na.B(OCH_3)_4$.

Dei sali che ho studiato, è quello che cristallizza più facilmente, in grandi prismi incolori che sfioriscono all'aria perdendo alcool e decomponendosi. Il sale nel vuoto, su acido solforico, perde tutto il solvente di cristallizzazione.

(1) Frankland, Liebig's Ann., *124*, pag. 132.
(2) Monatshefte, *19*, pag. 325 (1898).
(3) Nel tubo a U laterale veniva posto il sale con tanta acqua da decomporlo.

Riferisco i dati analitici seguenti:

	Trovato in 100 parti		Calcolato per $NaB(OCH_3)_4, 1 + \frac{1}{2} CH_3.OH$
	I	II	
Na	11,12	11,35	11,16
B	5,14	5,21	5,22
$CH_3.OH$	23,50	—	23,11

L'alcool metilico si intende determinato dalla perdita in peso su acido solforico nel vuoto. Il sale secco diede i risultati seguenti:

	Trovato in 100 parti	Calcolato per $NaB(OCH_3)_4$
Na	14,53	14,55
B	6,89	6,95
OCH_3	78,31	78,50

Le analisi I), come quelle del sale secco, si riferiscono al sale ottenuto dal borato etilico; le II) a quello preparato direttamente dal borato metilico.

II) $Li.B(OCH_3)_4$.

Questo sale venne ottenuto, come si disse, per doppio scambio dal sale potassico corrispondente: in soluzione metilalcoolica con cloruro di litio (secco e fuso). Cristallizza in lunghi prismi setacei. È molto più solubile del sale sodico su descritto.

Le analisi diedero il risultato seguente:

	Trovato in 100 parti		Calcolato per $LiB(OCH_3)_4, 2 + \frac{1}{2} CH_3.OH$
	I	II	
Li	3,29	3,23	3,12
B	—	4,91	4,95
$CH_3.OH$	34,98	—	36,05

Il sale sfiorisce rapidamente in ambiente secco. Portato a peso costante nel vuoto, ha fornito i risultati analitici seguenti:

	Trovato in 100 parti	Calcolato per $LiB(OCH_3)_4$
Li	4,92	4,88
B	7,74	7,74

III) $K.B(OCH_3)_4$.

Si ottenne, analogamente al sale sodico, dai due eteri metilico o etilico dalle soluzioni con metilato potassico. Cristallizza in grandi prismi che sfio-

riscono rapidamente in ambiente secco. Le analisi condussero alla formola seguente, analoga a quella del sale sodico:

	Trovato in 100 parti		Calcolato per $K.B(OCH_3)_4, 1 + \frac{1}{2} CH_3.OH$
	I	II	
K	17,18	17,33	17,59
B	4,80	4,96	4,95
$CH_3.OH$	21,85	—	21,80

Il sale portato a peso costante su acido solforico nel vuoto, ha dato i risultati seguenti:

	Trovato in 100 parti	Calcolato per $K.B(OCH_3)_4$
K	22,50	22,44
B	6,31	6,31

IV) $Ca[B(OCH_3)_4]_2$.

Questo sale è solubilissimo in alcool metilico; e non riuscì ad averlo cristallino. La soluzione metilalcoolica diviene, svaporandosi, densa e sciropposa: il residuo, portato a peso costante nel vuoto, aveva la composizione voluta; era incoloro. Con l'acqua, fornisce borato di calcio. Venne preparato disciogliendo il calcio metallico in limatura nella soluzione in alcool metilico dell'etere etilico o metilico.

Del prodotto riferisco l'analisi seguente:

	Trovato in 100 parti	Calcolato per $Ca B[OCH_3)_4]_2$
Ca	12,69	12,92
B	6,82	7,09

Sali ossietilici.

A questi appartiene, unico derivato finora noto, il sale di Copeaux. Vennero preparati dagli alcoolati e dall'etere trietilborico. Il sale talloso si ottenne per doppio scambio dal sale di potassio e acetato talloso.

V) $Na.B(OC_2H_5)_4$.

È molto meno solubile in alcool etilico del corrispondente derivato metilico in alcool metilico. Dalle soluzioni diluite si separa in piccoli prismi incolori rombici, lucenti, che sfioriscono rapidamente, anche in ambiente secco, perdendo l'alcool di cristallizzazione. La perdita in peso, del sale cristallizzato, nel vuoto su acido solforico, condurrebbe ad ammettere una molecola di alcool di cristallizzazione.

	Perdita in peso su 100 parti	Calcolata per $Na B(OC_2H_5)_4, C_2H_5.OH$
C_2H_5OH	12,90	14,05

Il sale, portato a peso costante, aveva la composizione seguente:

	Trovato in 100 parti	Calcolato per $NaB(OC_2H_5)_4$
	I	
Na	10,96	10,75
B	5,24	5,14

VI) $K.B(OC_2H_5)_4$.

Il sale di potassio è molto più solubile di quello sodico su descritto. Cristallizza per svaporamento, in ambiente secco, dalle soluzioni, in grandi prismi appiattiti: che come quelli del sale precedente perdono con grande facilità il solvente di cristallizzazione. La determinazione della perdita di peso nel vuoto su acido solforico condurrebbe ad ammettere come più probabile $1 + \frac{1}{2}$ molecole di alcool di cristallizzazione. La media di due determinazioni ha dato il risultato seguente:

	Perdita in peso su 100 parti	Calcolata per $K.B(OC_2H_5)_4, 1 + \frac{1}{2} C_2H_5.OH$
C_2H_5OH	21,05	23,34

Il sale, privo di solvente di cristallizzazione, ha dato i seguenti risultati analitici:

	Trovato in 100 parti	Calcolato per $K.B(OC_2H_5)_4$
K	17.15	16,98
B	4,84	4,77

VII) $Tl.B(OC_2H_5)_4$.

Questo sale si separa, privo di solvente di cristallizzazione, in minuti cristalli aghiformi aggiungendo ad una soluzione alcoolica assoluta del sale precedente una soluzione, pure in alcool assoluto, di acetato talloso. L'acetato talloso è ricristallizzato dall'alcool assoluto.

Le determinazioni analitiche diedero i risultati seguenti:

	Trovato in 100 parti		Calcolato per $Tl.B(OC_2H_5)_4$
	I	II	
Tl	51,91	51,63	51,62
B	2,90		2,78

La determinazione I venne eseguita col metodo volumetrico anzidetto impiegando $HNO_3, \frac{n}{10}$ la II dosando il tallio come TlI.

Sale ossipropilico.

VIII) $Na.B(OC_3H_7)_4$.

L'etere borico dell'alcool propilico normale si somma anch'esso con grande avidità all'alcoolato sodico corrispondente; dalla soluzione propilalcoolica di propilato sodico, per aggiunta dell'etere borico tripropilico, si precipita il sale in minute scagliette cristalline madreperlacee. Eguale prodotto si ottiene aggiungendo l'etere borico trietilico alla stessa soluzione.

Le determinazioni analitiche hanno condotto ai risultati seguenti:

	Trovato in 100 parti		Calcolato per $Na\,B(OC_3H_7)_4\,,\,C_3H_7\,.\,OH$
	I	II	
Na	7,24	7,44	7,29
B	3,47	3,46	3,49
$C_3H_7\,.\,OH$	—	18,84	19,06

Il sale, portato a peso costante nel vuoto, aveva la composizione seguente:

	Trovato in 100 parti		Calcolato per $Na\,B(OC_3H_7)_4$
	I	II	
Na	8,95	9,06	9,05
B	4,30	4,24	4,33

Le analisi I si riferiscono, anche in questo caso, al sale prodotto dall'etere propilico; quelle II si riferiscono al sale stesso, ottenuto invece dall'etere etilico.

Riassumendo i caratteri generali di questi composti, osserverò in primo luogo che essi si separano facilmente con solvente di cristallizzazione, come del resto fanno anche gli alcoolati alcalini cristallizzando dalle loro soluzioni alcooliche. Nel maggior numero dei casi, le determinazioni hanno condotto ad ammettere un numero non intero di molecole di alcooli di cristallizzazione per una molecola di sale. Per quanto questi sali perdano l'alcool di cristallizzazione rapidamente, pure tale ammissione è avvalorata dai numerosi casi che ho verificati. D'altra parte non sono infrequenti altri casi consimili. (1)

La stabilità, e il carattere di veri sali, che posseggono i prodotti su descritti, è dimostrata anche dal fatto che essi non manifestano quei caratteri di ossidabilità con l'ossigeno atmosferico, che invece si riscontrano in molti degli alcoolati corrispondenti.

(1) Ricordo che A. Attenberg ha descritto il metaborato $KBO_2 + 1^1/_2 H_2O$ (Zeit anorg. Chemie 48 (1906) pag. 368) e M. Dukelski ha descritto il metaborato $K_2O\,.\,B_2O_3 + 2^1/_2 H_2O$ (Zeit. anorg. Chemie 50 (1906), pag. 41).

Infine, per quanto riguarda la solubilità, osserverò che essa aumenta nella serie Na, K, Li, Ca: il sale di tallio è il meno solubile e si separa privo di solvente di cristallizzazione. Ciò è pure conforme al comportamento di altri sali di quei metalli ad anione monovalente.

Il comportamento dell' acido borico con gli alcoolati, lo stato in cui si trovano questi interessanti composti qui descritti in soluzione, ed i fenomeni che accompagnano la loro formazione, saranno oggetto di ricerche ulteriori.

Fisica. — *Osservazione diretta della scomposizione delle righe spettrali davanti al catodo in un tubo molto sottile.* Nota del dott. Antonino Lo Surdo, presentata dal Corrisp. A. Garbasso [1].

Nelle prime esperienze [2] avevo sempre adoperato tubi del diametro interno di circa 4 mm.: con essi è possibile di ottenere campi sufficientemente intensi per una netta separazione dei varî elementi nei quali vengono decomposte davanti al catodo le righe spettrali dell' idrogeno H_β e H_γ.

Con tubi così grossi, e adoperando la dispersione adatta per risolvere i varî elementi, non è possibile l'osservazione diretta del fenomeno, poichè l'occhio non possiede la sensibilità sufficiente. Ho provato quindi ad aumentare lo scarto fra le componenti mediante campi elettrici più intensi, quali si ottengono nei tubi ancora più sottili (per es., con quelli aventi il diametro di mm. 1,5, a parità di potenziale, il vantaggio è notevole); ed ho riconosciuto che è possibile di spingere l' intensità della corrente ad un valore relativamente alto, a condizione che la parete del tubo sia molto spessa. Occorre ancora avere l'accortezza di interrompere la corrente prima che l' eccessivo riscaldamento danneggi il vetro o produca la sublimazione dell'alluminio al catodo; ma si può comodamente far funzionare il tubo per parecchi minuti ogni volta.

Il risultato al quale sono giunto è questo: Per la grande variazione di frequenza, il fenomeno si rivela anche con strumenti di piccolo potere risolutivo: per es., con un ordinario spettroscopio ad un sol prisma; e la luminosità è sufficiente perchè si possa osservare direttamente, specie sulla H_β. Tra gli elettrodi di detti tubi veniva stabilita una differenza di potenziale

[1] Lavoro eseguito nel laboratorio di Fisica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

[2] In questi Rendiconti: Seduta del 21 dic. 1913, *Per l'effetto trasversale*; seduta del 4 genn. 1914, *Per l'effetto longitudinale*; seduta del 18 genn. 1914, *Per le diverse forme di scomposizione presentate dalle varie righe della serie di Balmer.*