

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

alternativi di ugual periodo, perpendicolari l'uno all'altro e presentanti una differenza di fase di un quarto di periodo, è cosa ovvia dopo le esperienze del prof. Galileo Ferraris sui campi magnetici rotanti. La dimostrazione di questa possibilità non poteva perciò formare lo scopo del mio lavoro. Oggetti di questo erano invece l'esposizione di un metodo speciale per la produzione dei due campi elettrici componenti mediante una semplice differenza di potenziali alternativa fra due punti fissi, e soprattutto la dimostrazione del fatto che un corpo dielettrico, collocato nel campo elettrico rotante, segue la rotazione del campo stesso. Questo fatto, che pone in chiaro l'esistenza di un' *isteresi elettrostatica* nei corpi dielettrici, è importante per se stesso, anche indipendentemente dalle ricerche quantitative a cui potrà servire, ed alle quali io accennai nelle ultime righe della mia Nota.

• Da ciò apparisce che nessuna questione di priorità può sorgere fra me ed il sig. Korda •.

Chimica. — *Sopra alcune tetine isomere. I. Metiletiletina* ⁽¹⁾.
Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente NASINI.

• Lo zolfo non ha ricevuto ancora, come il carbonio da Henry ⁽²⁾, una dimostrazione dell'eguaglianza delle sue valenze. Naturalmente non credo sia una dimostrazione concludente quella di Klinger e Maassen ⁽³⁾ perchè questi si limitarono a contestare il caso di isomeria osservato da Krüger ⁽⁴⁾ nella dietilmetilzolfina; e, anche ammettendo che abbiano ragione, trattandosi di un composto dove due delle valenze dello zolfo sono legate ad uno stesso radicale, l'etile, resterebbe sempre la possibilità dell'isomeria, qualora questi due radicali fossero diversi.

• Per quanto non sia noto fino ad ora alcun isomero di posizione, vi è però una serie di fatti che qualora, non trovasse altra spiegazione, tenderebbe ad appoggiare l'ipotesi di una diversità di valore fra le varie valenze dello zolfo.

• Infatti, nei solfuri organici, si osserva in generale una grande difficoltà e in parecchi casi una vera impossibilità di far entrare nella molecola residui alchilici elevati della serie alifatica, quando lo zolfo si trova già legato ad altri residui più bassi; mentre il fatto inverso è reazione generale.

• Per esempio: si vede avvenire la reazione fra la mercaptide sodio amilica e ioduro di etile, con formazione del solfuro di etilamile, mentre il solfuro di etilamile non si forma se si agisce con ioduro d'amile sulla mercaptide sodio etilica.

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Padova.

(2) Bull. Acad. roy. de Belg. (9) 12^o; Compt. rend. 104^o 1886. 1106.

(3) Liebig's Annalen CXLIII, 193. — Id. CCXII, 241.

(4) Journ. für Prakt. Chem. (2) XVI, 193.

« Obermeyer (1) facendo reagire sulla mercaptide piombo metilica l'ioduro d'isopropile, non ottenne il solfuro d'isopropilmetile, mentre lo ebbe operando inversamente.

« Così pure non ottenne il solfuro di amilmetile trattando con ioduro d'amile la mercaptide metilpiombica, mentre lo ebbe trattando con ioduro di metile la mercaptide amilpiombica.

« Lo stesso Obermeyer dice di aver ottenuto il solfuro di allilmetile dalla mercaptide metilpiombica e ioduro d'allile, però l'analisi che egli presenta non è tale da escludere ogni dubbio.

« Ottenne invece il solfuro di metilbenzile trattando la mercaptide sodio-metilica con cloruro di benzile.

« Questo sarebbe l'unico caso nel quale sembrerebbe accertato esservi eccezione; però data la grande stabilità del nucleo benzolico si può considerare il benzile come avente un comportamento, rispetto alle valenze dello solfo, analogo al metile più dell'isopropile a lui così inferiore in numero d'atomi di carbonio.

« E non sembra che la ragione di tale diversità di comportamento risieda nella diversa affinità dell'iodio, o dell'alogeno in genere, verso il gruppo alchilico diverso, perchè in analoghe condizioni la reazione va indifferentemente. Per esempio, nel caso della formazione degli eteri misti dagli alcoolati e ioduri alcoolici.

« Williamson (2) ottenne così l'etere etilmetilico tanto dall'alcoolato sodio etilico quanto da quello sodio metilico coi rispettivi ioduri di metile e d'etile, ottenne l'etere etilamilico tanto dall'etilato potassico e ioduro d'amile quanto dall'amilato potassico e ioduro di etile.

« Lieben e Rossi (3) ottennero l'etere etilbutilico dall'ioduro di butile e alcoolato sodico.

« Certamente questi fatti vanno verificati sopra un numero maggiore di composti, prima di pronunciarsi sopra una questione di tanto interesse.

« Nei composti organici dove lo solfo funziona da tetravalente, nelle solfine cioè e nelle tetine, avviene lo stesso fatto sotto altra forma.

« Si osserva che questi composti sono tanto meno stabili quanto più s'allungano le catene dei residui alchilici e cresce la differenza fra loro. E questo al punto che, leggere elevazioni di temperatura e l'aggiunta di solventi neutri bastano per trasformarli in composti contenenti un numero minore d'atomi di carbonio, come già Klinger e Maassen (4) ed io stesso ebbi ad osservare (5).

(1) Berichte XX, 2918.

(2) Liebig's Annalen LXXXI 77.

(3) Liebig's Annalen CLVIII 167.

(4) Liebig's Annalen CCLII 241.

(5) Gazzetta chimica 1892, t. XXII, pag. 408, parte 1ª.

▪ Mi successe così di ottenere l'ioduro di dimetiletilsolfina dall'ioduro di propile e solfuro di etilmetile; di ottenere l'ioduro di trimetilsolfina dall'ioduro di metile e solfuro d'allile contrariamente a Cahours⁽¹⁾ che dice di aver avuto l'ioduro di triallilsolfina; di ottenere, come vedremo nel corso di questo lavoro, i composti della dimetiletilsolfina da quelli della dimetil α -propioniltetina ecc.

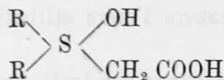
▪ L'ammettere la diversità delle valenze dello zolfo per spiegare questi fatti si presenta come una seducente ipotesi, però ancora troppo azzardata e non sufficientemente suffragata dall'esperienza. Questa ipotesi però non è nuova e già il Van t'Hoff⁽²⁾, fondandosi sul caso d'isomeria osservato da Krüger⁽³⁾ ed al quale accennai in principio della presente Nota, ammetteva, fra le valenze dello zolfo, due spiccatamente positive e due negative; però, dopo che Klinger e Maassen⁽⁴⁾ contestarono, e sembra con ragione, il caso d'isomeria osservato da Krüger, l'ipotesi del Van Hoff mancava d'ogni altro fondamento.

▪ Per portare un contributo alla risoluzione di un problema di tanta importanza la via più sicura mi parve quella di preparare composti in cui lo zolfo fosse legato a quattro gruppi differenti e vedere poi se con metodi di formazione diversi si giungesse a combinazioni isomere.

▪ Come dissi la facilità di scomposizione di questi composti è una grave difficoltà da vincere. Parecchi tentativi fatti con le solfine non mi diedero risultati conclusivi. Ricorsi perciò alle tetine con le quali fui più fortunato.

Metiletiltetina.

▪ Le tetine sono corpi analoghi alle solfine della formula generale:



il cui primo termine, dimetiltetina, è stato ottenuto da Crum Brown e Letts⁽⁵⁾ facendo agire l'acido bromoacetico sul solfuro di metile e trattando poscia con ossido d'argento umido il composto formatosi.

▪ Io feci reagire porzioni equimolecolari di acido bromoacetico e solfuro di etilmetile, a freddo. In principio l'acido si scioglie senza che si renda sensibile reazione alcuna, però, dopo pochi minuti, la massa si intorbida e si depone una sostanza densa sciropposa. Questa sostanza, separata dal liquido sovrastante per decantazione e addizionata di etere assoluto, dopo un paio di

(1) Zeitschrift für Chemie 1865-438.

(2) Ansichten über Organische Chemie pag. 63 (Braunschweig 1881).

(3) Memoria citata.

(4) Memoria citata.

(5) Crum Brown and E. Letts. On Dimethyl-Thetine and its Derivatives. Edinb. Soc. Trans. Vol. XXVIII, pag. 561, anno 1878.

giorni si rapprende in una massa cristallina, costituita da grossi cristalli simili al romboedro. Raccolti, compressi rapidamente fra carta si sciogliono a freddo in alcool assoluto e si precipitano e si lavano con etere anidro.

« Questa sostanza è il bromuro di metiletiletina; è fortissimamente deliquescente; è solubile in alcool, insolubile in etere ed in benzolo. Ha reazione acida; questa reazione non dovrebbe essere dovuta all'acido bromoacetico perchè questo è solubilissimo nell'etere.

« Quando è perfettamente asciutto fonde scomponendosi a 84°. All'analisi ebbi:

I	da gr. 0,4804 di sostanza	gr. 0,4168 di bromuro d'argento
II	" 0,3912	" gr. 0,3405
III	" 0,3399	" gr. 0,3450 di CO ₂ e gr. 0,1586 di H ₂ O

« Per 100 si ha:

	I	II	IV	calc. per C ₅ H ₁₁ O ₂ SB
Br =	36,92	37,04	—	37,20
C =	—	—	27,68	27,90
H =	—	—	5,18	5,11

« Allo scopo di vedere: se, usufruendo del metodo crioscopico, fosse possibile avere il peso molecolare di queste tetine, onde escludere l'obiezione che si fa alla tetravalenza dello zolfo in questi composti, considerandoli cioè aggruppamenti molecolari, io ho determinato l'abbassamento del punto di congelamento di alcune soluzioni acquose di questo bromuro, senza però avere risultati concludenti. E questo perchè, al pari di altri bromuri, si trova disciolto in soluzione

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. molec.
1,194	0,27	0,226	48,5
0,850	0,20	0,235	50,5
0,463	0,10	0,216	46,4

« Si ha un abbassamento molecolare maggiore di quello osservato da Nisini e Costa (1) per il bromuro di dimetiletetina, ma ciò è probabilmente dovuto alla diversa concentrazione, che nelle esperienze loro va dal 3 al 7%.

« Analogamente alle solfine queste tetine formano dei cloroplatinati ben definiti. Preparai il cloroplatinato della etilmetiletetina, trattando il bromuro in soluzione acquosa con cloruro d'argento di recente precipitato, fino a totale eliminazione del bromo. Indi precipitai il cloruro di etilmetiletetina così avuto, e dal quale si era evaporata l'acqua in gran parte, con soluzione alcoolica eterea di cloruro di platino.

(1) *Sulle variazioni del potere rifrangente e dispersivo dello zolfo ne' suoi composti*, pag. 96 (Pubblicazione dell'Istituto chimico di Roma, 1891).

Il precipitato raccolto e lavato con alcool ed etere si fa ricristallizzare dall'acqua leggermente alcoolica.

All'analisi da:

I gr. 0,3580 di cloroplatinato ebbero gr. 0,1028 di platino
 II gr. 0,3127 " ebbero gr. 0,0902 "
 III gr. 0,3040 " ebbero gr. 0,0868 "
 IV gr. 0,7496 " ebbero gr. 0,4858 di CO₂ e gr. 0,2292 di H₂O

Per 100 si ha:

	I	II	III	IV	calc. per (C ₈ H ₁₁ O ₄ SCl) ₂ · Pt Cl ₂
Pt =	28,71	28,84	28,55	—	28,65
C =	—	—	—	17,67	17,72
H =	—	—	—	3,39	3,24

Questo cloroplatinato fonde scomponendosi a 167° carattere come vedremo di un certo valore perchè serve a distinguerlo dagli altri isomeri. Il prof. Panebianco fece studiare sotto la sua direzione i cristalli di questo cloroplatinato dal sig. Edoardo Billows, il quale gentilmente mi comunicò quanto segue:

I°. *Cloroplatinato di metiletiletina.*

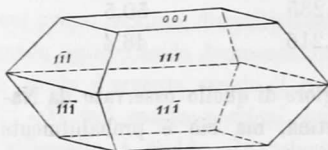
Sistema cristallino: trimetrico

$$a:b:c = 0,9462:1:1,0133$$

Forme osservate: (001), (111).

Combinazioni osservate: (111), (111) (001).

angoli	misurati	calcolati
111:111	73° 54'	*
111:111	69° 20'	*
111:111	68° 10'	68° 18'



I cristallini che mostrano la (001) sono generalmente allungati secondo lo spigolo $[111:001] = [1\bar{1}0]$, con facce discretamente splendide. Il pinacoide (001) presenta invece le sue facce generalmente leggermente convesse, per cui non si è

potuto fare alcuna misura angolare fra esse e le adiacenti della (111). — I cristallini (111) sono qualche volta anch'essi allungati come avanti si è detto secondo lo spigolo $[111:11\bar{1}] = [1\bar{1}0]$. — A prima giunta si crederebbe che si abbia da fare con la combinazione di due prismi trimetrici normali fra loro con o senza il pinacoide.

Difatti l'angolo vero fra gli spigoli $[1\bar{1}1:001]$ e $[111:001]$ è di 93° 10', e quindi poco diverso dal retto: la 001 a prima giunta sembra un rettangolo.

Sfaldatura (001) facile nei cristalli (111); meno facile in quelli che mostrano la 001 convessa.

« I cristalli sono rossi tendenti al giallo aranciato. — In lamine sottili ($\frac{1}{2}$ millimetro circa) sono gialli aranciati per trasparenza e non mostrano sensibile policroismo.

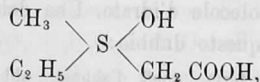
« In un cristallino, dei meno piccoli, sul quale però non fu possibile la misura degli angoli, dopo alcuni tentativi si riuscì a fare una lamina approssimativamente normale alla bisettrice acuta, che è parallela ad una degli assi cristallografici normali a [001]. La detta lamina mostra doppia rifrazione negativa: $2E_a = 70^\circ$ circa (luce rossa).

« Il senso della dispersione è $\rho < v$.

« La colorazione gialla delle lamine non permette le misure a luce azzurra.

« Trattando il bromuro di metiletiletina in soluzione acquosa con poco più che la corrispondente quantità di ossido d'argento umido, di recente precipitato, e scaldando leggermente per pochi minuti, si ha in soluzione la etilmetiletina con poco argento. Si elimina quest'ultimo con la corrispondente quantità di acido cloridrico; indi si evapora l'acqua distillando a pressione ridotta; la sostanza densa sciropposa che resta se è perfettamente incolore e limpida si pone nel vuoto sull'acido solforico dove cristallizza dopo qualche giorno; se invece, come succede il più delle volte, resta nella massa qualche traccia di sale d'argento, si riprende, dopo evaporazione dell'acqua, con alcool assoluto e si filtra; si scaccia l'alcool distillando a pressione ridotta, indi si pone a cristallizzare nel vuoto sull'acido solforico. È una sostanza bianca deliquescente a reazione neutra al tornasole.

« Non è l'idrato del bromuro dal quale si è partiti, cioè la vera etilmetiletina della formola



ma un prodotto di eliminazione di una molecola d'acqua da una molecola di idrato.

« Le analisi vanno condotte con grandi precauzioni perchè la sostanza si scompone a temperatura relativamente bassa e dà prodotti che possono passare inalterati anche attraverso un lungo tratto di cromato di piombo rovente. Eccone i risultati:

Da gr. 0,3126 di sostanza ebbi gr. 0,5090 di CO_2 e gr. 0,1994 di H_2O

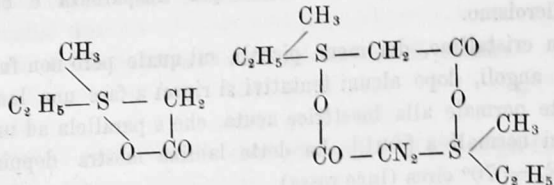
» 0,2636 » ebbi gr. 0,4298 di CO_2 e gr. 0,1750 di H_2O

« Per 100 si ha:

I	II	calcolato per $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SO}_2$
C = 44,40	44,46	44,77
H = 7,09	7,97	7,46

« Ho determinato il peso molecolare per mezzo del metodo crioscopico allo scopo di vedere quale delle due formole che Crum Brown e Letts pro-

posero per questo tipo di anidridi fosse la vera. Se cioè la semplice o la doppia:



• Usai l'acqua come solvente ed ebbi:

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. molec. per
			$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{S} \diagup \text{O} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}_2 \text{CO}$
2,314	0,31	0,134	17,9
1,189	0,18	0,151	20,2
0,826	0,13	0,157	21

• Calcolando invece come l'anidride per azione dell'acqua solvente si fosse trasformata in idrato, si ottengono dei numeri quasi identici come si poteva prevedere (1):

concentrazione	coeff. d'abbass.	abbass. molec. per
		$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{S} \diagup \text{OH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \text{CH}_2 \text{COOH}$
2,633	0,117	17,78
1,350	0,133	20,2
0,938	0,138	20,97

• Dai risultati sopra esposti sembrerebbe che la formola fosse semplice, però potrebbe anche darsi che l'anidride doppia si fosse scissa per assorbimento di acqua in due molecole d'idrato. Una determinazione fatta con una soluzione acetica esclude questo dubbio:

concentrazione	abbass. term.	coeff. d'abbass.	abbass. molec. per $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$
1,793	0,50	0,279	37,38

• Ho tentato di confermare anche col metodo Beckmann, fondato sull'innalzamento del punto d'ebullizione delle soluzioni, i risultati crioscopici. Le soluzioni vennero fatte nell'alcool assoluto.

• Ecco i risultati che ottenni:

concentrazione	innalz. term.	coeff. d'innalz.	innalz. molec. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_2$
2,058	0,12	0,058	7,77
4,29	0,26	0,0606	8,12

• Quantunque tra innalzamento molecolare trovato e quello calcolato (11,5) esista qualche differenza, pure io credo che questi risultati appoggino la formola semplice, soprattutto se si tien calcolo della probabile parziale dissociazione della sostanza anche per opera del calore.

(1) R. Nasini, Gazzetta Chimica, XX, pag. 293, anno 1890.