

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

Chimica. — *Sopra un polimero dell'epicloridrina*. Nota del Socio E. PATERNÒ e di V. OLIVERI.

« Alcuni anni addietro ci siamo occupati di parecchi derivati organici fluorurati, e fra gli altri abbiamo descritto gli acidi fluobenzoici, la fluorobenzina, ed il fluorotoluene. Se però è stato possibile a noi e ad altri chimici di preparare dei prodotti di sostituzione fluorurati di sostanze aromatiche, per quanto concerne quelli della serie grassa, se si tolgono alcuni fluoruri alcoolici preparati in tempo molto remoto, può dirsi che non si conosce nulla o quasi nulla.

« Considerando la facilità con la quale l'ossido di etilene si combina agli idracidi per fornire dei veri alcoolii clorurati (cloridrina, bromidrina, ed iadidrina del glicol) sembrò ad uno di noi che sarebbe stato facile per la diretta combinazione dell'acido fluoridrico e dell'ossido di etilene di preparare l'alcool etilico fluorurato $\text{CH}_2 \text{Fl. CH}_2 \text{OH}$; però la esperienza provò che l'ossido di etilene viene bensì assorbito rapidamente e completamente dalla soluzione acquosa di acido fluoridrico, con elevazione notevolissima di temperatura; ma non ci fu possibile di constatare la formazione della fluoridrina, anzi fu osservato che l'acido fluoridrico assorbe una quantità di ossido di etilene molto maggiore di quella corrispondente alla reazione che si prevedeva. La difficoltà di disporre di una considerevole quantità di ossido di etilene, pel suo prezzo molto elevato, fece sospendere quello studio, e ci suggerì invece di studiare l'azione dell'acido fluoridrico sull'epicloridrina, la quale è un composto, nella sua costituzione e nel suo comportamento chimico, del tutto analogo all'ossido di etilene, ma che può aversi a prezzo molto più basso.

« La reazione fra l'epicloridrina e l'acido fluoridrico in soluzione concentrata, è molto energica, ed avviene con grande svolgimento di calore, tanto da fare entrare la massa in ebollizione; anche in questo caso abbiamo potuto osservare che l'azione continua energica aggiungendo all'acido fluoridrico una quantità di epicloridrina molto maggiore di quella richiesta dal rapporto $\text{C}_3 \text{H}_5 \text{ClO} : \text{H Fl}$.

« Ecco come abbiamo operato. S'introducono in un recipiente di platino cc. 20 di soluzione concentrata di acido fluoridrico, e vi si versano cc. 200 di epicloridrina, per porzioni non maggiori di 1 cc. alla volta, agitando bene ed aspettando sempre prima di una nuova aggiunta che sia cessata la reazione energica prodotta dalla precedente. Il prodotto ottenuto si presenta quale un liquido quasi incolore, vischioso, insolubile nell'acqua. Dopo 24 ore di riposo lo abbiamo trattato con carbonato sodico sino a leggiera reazione alcalina, e poscia lo abbiamo lavato replicate volte con acqua distillata sino a che questa non aveva più reazione alcalina. Il prodotto così liberato dall'acido fluoridrico

fu distillato in una corrente di vapore, la quale trasporta soltanto una piccola quantità di epicloridrina rimasta inalterata. L'olio non trasportato dal vapore, separato dall'acqua con un imbuto a chiavetta, e disseccato lasciandolo sotto una campana in presenza di acido solforico, per lo scaldamento a 300° si decompone; nel vuoto, sotto la pressione di 5 mm. distilla in parte sotto i 200°, ma alterandosi profondamente.

« Non essendoci riuscito di purificare questo prodotto per distillazione, ci siamo contentati dopo averlo ben lavato, con carbonato sodico prima e poi con acqua distillata, a scioglierlo nell'alcool puro, filtrare la soluzione, distillare l'alcool, riscaldare in una stufa a 110°, e poscia completare il disseccamento nel vuoto in presenza di acido solforico. Il nuovo prodotto si presenta allora sotto forma di un liquido leggermente colorato in giallo, più consistente della glicerina, di sapore piccante, più pesante dell'acqua, solubile in alcool, etere, benzina, acido acetico.

« All'analisi ha dato i seguenti risultati :

- I. gr. 0,5181 fornirono gr. 0,7939 di Ag Cl ;
- II. gr. 0,5025 fornirono gr. 0,7058 di CO₂ e gr. 0,2997 di acqua ;
- III. gr. 0,4375 fornirono gr. 0,6208 di CO₂ e gr. 0,2217 di acqua.

« Ossia in 100 parti :

	I.	II.	III.
Cloro	37,91	—	—
Carbonio	—	38,33	38,72
Idrogeno	—	5,62	5,62

« Questi risultati corrispondono alla composizione dell'epicloridrina, per la quale si calcola in 100 parti :

Cloro	38,90
Carbonio	38,37
Idrogeno	5,40

« La determinazione del peso molecolare col metodo crioscopico in soluzione nella benzina ci ha fornito i seguenti risultati, che furono del resto già pubblicati da noi fin dal 1889 (1) :

Concentrazione	Abbassamento termometrico	coefficiente di abbassamento	Abbassam. molecolare per C ₂ H ₂ ClO
2,1362	0°,17	0,079	7,31
6,1582	0°,42	0,068	6,29
10,6320	1°,415	0,133	12,30

« Quantunque queste determinazioni abbiano bisogno di essere ripetute, se non altro per lo strano comportamento della sostanza col variare della concentrazione, pure esse non lasciano dubbio che si tratti di un polimero dell'epicloridrina.

(1) Vedi: Paternò, Gazz. chim. t. XIX, p. 656.

« Abbiamo studiato il comportamento di questa sostanza con la fenilidrazina e con l'idrosilammina, ma non siamo riusciti ad ottenere nè l'idrazone, nè l'ossima.

« Ossidata con l'acido nitrico, fornisce principalmente anidride carbonica ed acido ossalico; col permanganato l'ossidazione è più lenta, ma non ci è stato possibile esaminare i prodotti formati.

« Con l'anidride acetica a 200°, e col cloruro di acetile a 100°, abbiamo potuto constatare la formazione di derivati acetili, ma non ci è stato possibile averli in istato di purezza.

« Un risultato importante abbiamo ottenuto riscaldando in tubi chiusi a 200° il prodotto di trasformazione dell'epicloridrina, con acqua acidulata di acido solforico. Si forma una sostanza semisolido che, abbandonata per lungo tempo all'aria, va gradatamente ispessendosi, e finisce per trasformarsi in una massa bianca, resinosa, infusibile, insipida ed inodora. Questa nuova sostanza è insolubile nell'acqua, nella benzina, nell'alcool, nell'etere ed in generale in tutti i solventi ordinari; è anche insolubile nelle soluzioni alcaline e degli acidi diluiti. Brucia sulla lamina di platino senza lasciar residuo. Riscaldata in un tubo chiuso ad una estremità, si carbonizza ed emette vapori di odore misto di acetone ed acido acetico, mentre distillano sostanze catramose; in una parola si comporta come il legno.

« All'analisi elementare ci ha fornito in 100 parti:

Cloro	3,38
Carbonio	47,56
Idrogeno	8,79
Ossigeno per differenza	39,27

100,00

« La conseguenza più probabile che possa dedursi dai risultati di questa analisi, messi in confronto alla composizione della sostanza primitiva, si è che il piccolo tenore in cloro provenga da una reazione incompleta, o da incompleta purificazione del prodotto, e che operando in migliori condizioni si riuscirà ad ottenere una sostanza affatto esente di cloro.

« In quanto alla natura dell'ultimo prodotto è notevole la somiglianza che ha col celluloso

« Noi pubblichiamo queste notizie, per quanto incomplete, al solo scopo di riservarci il campo di questi studi, che non è improbabile che potranno condurre a risultati di grande importanza ».