

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

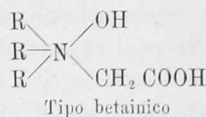
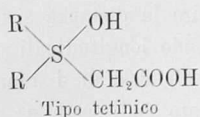
1894

Le prime possono essere benissimo giunte alla distanza di 500 km. mentre le altre sono giunte alla distanza di più di 1700 km. Che la velocità di 2.4 km. calcolata dall'Agamennone corrisponda appunto alle onde che ho chiamato trasversali, è *comprovato anche dal fatto che le scosse furono indicate dal pendolo orizzontale di Nicolaiew e Strasburgo, strumento questo poco o nulla sensibile alle onde longitudinali*, ed i dati orari di queste stazioni furono appunto dall'Agamennone introdotti nel calcolo. Dunque il risultato importante ottenuto dal mio egregio collega non è in disaccordo colle mie viste, ma ne è la più splendida conferma ».

Chimica. — *Sulle Selenetine. Nuova serie di composti del Selenio.* Nota di G. CARRARA, presentata dal Corrispondente R. NASINI (1).

« Le analogie esistenti fra il selenio e lo zolfo si fanno palesi non solo nelle forme di combinazione, ma anche nelle proprietà dei composti che ne risultano e perciò riesce di notevole interesse l'osservare sino a qual punto si estenda questa analogia, per dedurne poi con metodi quantitativi quale influenza eserciti il carattere più negativo dell'uno in confronto di quello dell'altro elemento. Tale studio diviene adesso assai importante dopo la scoperta fatta recentemente da V. Meyer delle basi idroniche analoghe alle solfiniche ecc.

« Nelle combinazioni organiche lo zolfo ed il selenio vanno paralleli; solfuri, seleniuri; solfine, selenine. ecc. ecc.; i lavori di Rathke (2), Jackson (3), Pieverling (4) hanno messo ben in chiaro la cosa. Però mancava pel selenio un anello alla catena delle analogie, ed era appunto quello che per i confronti sopra accennati aveva la maggior importanza, cioè una combinazione del tipo delle betaine per l'azoto, delle tetine per lo zolfo



« L'importanza di questo tipo di combinazione era principalmente da considerarsi dal punto di vista del contrasto esistente tra la funzione positiva del gruppo $\left(\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ -\text{Se}- \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right)$ e quella negativa del gruppo $(-\text{CH}_2-\text{COOH})$;

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

(2) Liebig's Annalen, CLII, pag. 181.

(3) Liebig's Annalen, CLXXIX, pag. 1.

(4) Liebig's Annalen, 185, pag. 331.

per un confronto tra lo solfo ed il selenio interessa vedere se la sostituzione del selenio, elemento più elettropositivo, faccia assumere alla combinazione un carattere basico, mentre invece lo solfo gli dà un carattere neutro o leggermente acido.

« Nella presente Nota mi limito ad esporre gli studi fatti sul primo termine di questo tipo di combinazione, riservandomi in seguito di continuarne lo studio nell'indirizzo accennato.

« Feci reagire molecole eguali di seleniuro di etile e acido bromoacetico fuso; scaldando poi leggermente per pochi istanti, si inizia la reazione, la massa si addensa, e dopo un giorno incomincia a cristallizzare. Lavai i cristalli così avuti con etere, e li purificai sciogliendoli nell'alcool assoluto e precipitandoli con etere anidro e asciugandoli nel vuoto sull'acido solforico. Ebbi così la nuova sostanza sotto forma di cristalli prismatici appuntiti deliquescenti, fusibili a 74°; solubili in acqua e in alcool, insolubili in etere. La soluzione acquosa è nettamente acida quantunque non contenga affatto acido bromoacetico libero, il quale è solubilissimo in etere.

« Asciutto nel vuoto sull'acido solforico all'analisi fornisce i seguenti risultati:

I gr. 0.2564 di sostanza diedero gr. 0.1708 di bromuro d'argento.

II gr. 0.2292 di sostanza diedero gr. 0.1546 di bromuro d'argento.

« Le determinazioni di bromo vennero fatte precipitando direttamente la sostanza come un bromuro inorganico, senza usare il metodo di Carius.

III gr. 0.3594 di sostanza diedero gr. 0.3710 di CO₂ e gr. 0.1626 di acqua.

IV gr. 0.2266 di sostanza diedero gr. 0.0588 di selenio.

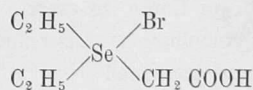
V gr. 0.3186 di sostanza diedero gr. 0.0850 di selenio.

« Per 100 dunque si ha

	trovato		calcolato per C ₆ H ₁₃ O ₂ SeBr			
	I	II	III	IV	V	
C	—	—	26.42	—	—	26.08
H	—	—	4.86	—	—	4.71
Br	28.31	28.70	—	—	—	28.98
(¹) Se	—	—	—	25.95	26.67	28.62

(¹) Nei lavori di Rathke e di Jackson già citati si accenna alle difficoltà di avere risultati esatti nella determinazione del selenio nelle sostanze organiche per mancanza di un metodo soddisfacente. Jackson nel lavoro già citato non dà per questa ragione alcuna determinazione di selenio. Rathke poi dopo aver sperimentato con vari metodi trova numeri sempre discosti assai dal calcolato anche più dei miei sopra esposti. Paal (Berichte, 18, pag. 2255) nella determinazione del selenoxene non fa che il riconoscimento qualitativo; così pure Hofmann nel suo lavoro sui Selenociano-e Selenazol-composti (Liebig's Annalen, CCL, pag. 294). Io ho seguito il metodo accennato dal Pieverling (Liebig's Annalen, CLXXXV, pag. 334), cioè trattamento in tubo chiuso con acido nitrico, quindi scomposizione a bagno maria dell'acido nitrico con l'acido cloridrico e evaporazione sino quasi a secco, indi precipitazione con anidride solforosa.

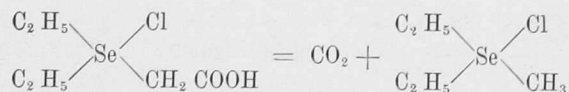
« Questa sostanza è dunque il bromuro di un radicale, che per analogia col nome dato ai corrispondenti composti dello zolfo chiamerò dietilselenetina; il bromuro avrebbe la seguente costituzione



« Come le corrispondenti combinazioni solforate; anche questo può dare un cloroplatinato ben cristallizzato. Trattando la soluzione di bromuro di dietilselenetina con eccesso di cloruro d'argento fino a totale eliminazione del bromo, indi concentrando a bagno maria la soluzione così avuta riprendendola con alcool e precipitandola con soluzione alcoolico-eterica di cloruro di platino, si ha sotto forma di una sostanza oleosa densa, di color giallo rossastro che rapprende in breve in una massa cristallina costituita da grossi prismi. Questi, lavati con alcool ripetute volte e asciugati nel vuoto, e meglio previa ricristallizzazione dall'acqua mostrano all'analisi di essere di cloroplatinato di dietilselenetina. Dai liquidi alcoolici eterici per aggiunta ulteriore d'etere si depono una seconda porzione di cloroplatinato sotto forma di piccoli aghetti gialloaranciati.

« Le due porzioni prima di essere ricristallizzate dall'acqua fondono decomponendosi a temperatura un po' diversa, una decina di gradi; ma poi dopo ricristallizzazione dall'acqua fondono entrambe a 150°-151° decomponendosi.

« Questo fatto è probabilmente dovuto alla trasformazione in cloroplatinato di selenina durante l'evaporazione della soluzione acquosa del cloruro. Avverrebbe anche qui come per il caso delle tetine, accennato in un mio precedente lavoro (1), secondo l'equazione seguente



« Ecco i risultati dell'analisi.

« Prima porzione

I gr. 0.2606 di sostanza diedero gr. 0.0624 di platino.

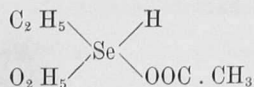
II gr. 0.2376 di sostanza diedero gr. 0,0570 di platino.

« La stessa ricristallizzata dall'acqua.

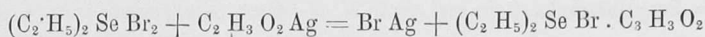
« Ho tentato di ottenere un isomero di questa sostanza, il quale per lo

(1) *Su alcune tetine isomere.* Gazzetta Italiana, vol. XXIII, pag. 493.

studio della basicità o acidità dell'aggruppamento avrebbe avuto una grande importanza la cui costituzione avrebbe dovuto essere



« A questo scopo feci reagire sopra il seleniuro d'etile bibromurato, ottenuto sia per azione dell'acido bromidrico sopra il nitrato corrispondente sia per azione del bromo direttamente sul seleniuro, l'acetato d'argento in quantità tale da eliminare un solo atomo di bromo



Evaporata la soluzione acquosa in gran parte a b. m. e poscia nel vuoto sull'acido solforico, rimase una massa cristallina e delle gocce oleose di odore ributtante. Trattai tutto con etere, nel quale l'olio si sciolse, la massa cristallina rimasta la disciolsi in alcool assoluto e la precipitai con etere anidro. Ebbi così, dopo un giorno, dei bellissimi aghetti bianchi deliquescenti.

« Trasformai in cloruro col cloruro d'argento e precipitai in soluzione alcoolico-etera con cloruro di platino; ebbi, dopo cristallizzazione dell'acqua, un bellissimo cloroplatinato costituito da piccoli cristallini prismatici, con la estremità come di romboedro a faccia terminale piana. Simili a quelli descritti da Pieverling, come cloroplatinato di trietilsolfina (1). Infatti, anche all'analisi risultarono identici. Gr. 0.0466 di cloroplatinato diedero gr. 0.0122 di platino.

« Per 100 dunque si ha:

trovato	calcolato per $(\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$
26.18	26.25

« Avendo avuto a mia disposizione una piccola quantità di cloroplatinato, mi poteva forse restar dubbio che invece della trietilselenina si fosse formata la dietilmetil, quantunque ciò sia già escluso dalla forma cristallina e dal percentuale di platino, che per quest'ultimo richiederebbe 27.28 per 100; pure, essendo questo un fatto assai importante per le conseguenze che se ne possono tirare sull'andamento della reazione, ho creduto di risolvere rapidamente la questione preparando il cloroplatinato di dietilmetilselenina che descriverò qui brevemente non essendo stato descritto fino ad ora, e confrontandolo con quello da me sopra descritto. Lo preparai dal seleniuro d'etile e ioduro di metile, e per le solite trasformazioni in cloruro e in cloroplatinato lo ebbi cristallizzato dall'acqua sotto forma di laminette prismatiche triangolari, affatto diverse da quelle di trietilselenina già sopra accennato.

(1) Memoria citata, pag. 337.

- « All'analisi fornì i seguenti risultati:
 « Da gr. 0.3436 di cloroplatinato ebbi gr. 0.0942 di platino.
 « Dunque per 100 si ha:

	trovato	calcolato per $(\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH}_2\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$
Pt	27.41	27.28

III gr. 0.0930 di sostanza diedero gr. 0.0226 di platino.

« Seconda porzione

IV gr. 0.2570 di sostanza diedero gr. 0.0630 di platino.

V gr. 0.2786 di sostanza diedero gr. 0.0696 di platino.

« Per 100 si ha

	trovato					calcolato per $(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O}_2\text{ClSe})_2\text{PtCl}_4$
	I	II	III	IV	V	
Pt =	23.90	23.99	24.28	24.51	24.98	24.28

« Il bromuro di dietilselenetina venne trasformato nell'idrato corrispondente trattandolo con ossido d'argento sospeso in acqua e di recente precipitato. La soluzione acquosa viene evaporata in parte a bagno maria e poscia nel vuoto sull'acido solforico dove dopo tre o quattro giorni si rapprende in una massa solida cristallina. Però esisteva ancora una piccola quantità di ossido d'argento, per allontanare il quale dovetti ripetutamente trattare con alcool assoluto filtrare, evaporarlo nel vuoto, e in ultimo precipitare la soluzione alcoolica con etere anidro; ebbi così l'idrato sotto forma di un olio incolore, denso, che cristallizzò dopo tre giorni nel vuoto dall'acido solforico. È una sostanza deliquescente la cui soluzione acquosa ha reazione acida al tornasole.

« Asciugato nel vuoto sull'acido solforico fino a costanza di peso diede all'analisi i seguenti risultati:

I gr. 0.3096 di sostanza danno gr. 0.3798 di anidride carbonica e gr. 0.1616 di acqua.

II gr. 0.3968 di sostanza danno gr. 0.4872 di anidride carbonica e gr. 0.1922 di acqua.

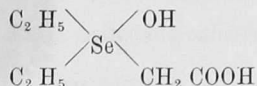
« Per 100 dunque si ha

	trovato		calcolato per $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_3\text{Se}$
	I	II	
C	33.45	33.48	33.80
H	5.97	5.38	6.57

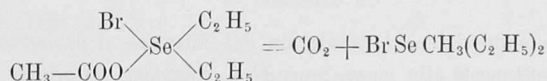
« Evidentemente la sostanza qui è allo stato di idrato e non di anidride quale si ha nei corrispondenti composti solforati. Le differenze che si riscontrano fra il calcolato e il trovato specialmente per l'idrogeno si deb-

bono attribuire a qualche traccia di argento che malgrado tutte le cure non mi riuscì di eliminare.

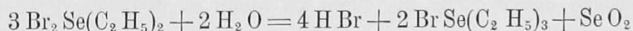
« Questo composto dunque sarebbe l'idrato della dietilselenetina e avrebbe la costituzione



« Dall'aspetto e da tutti i caratteri, apparve diverso dal cloroplatinato sopra descritto. È dunque indubbiamente la trietilselenina che si forma. Questo fatto è assai importante, perchè se si fosse formata la dietilmetil, si avrebbe avuto indizio che l'isomero cercato si era realmente formato, ma che poi si era scomposto durante la trasformazione in cloroplatinato secondo l'equazione



mentre con la formazione della trietilselenina si può difficilmente ammettere che detta formazione sia avvenuta, e riesce più credibile concludere che in causa della poca stabilità del seleniuro d'etile bibromurato in soluzione acquosa, questo si sia trasformato nel composto più stabile, cioè nella trietilselenina secondo l'equazione seguente:



« Quest'ultimo modo di vedere sarebbe anche confermato dal fatto che dall'olio che accompagna la massa cristallina si separa dopo qualche tempo del selenio.

« Mi riservo di ritentare la preparazione di questo isomero delle selenetine, e di estendere le ricerche anche ai composti solforati ».

Chimica. — *Sopra la configurazione di alcune gliossime.* Nota di A. ANGELI e G. MALAGNINI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

« La natura delle interessanti isomerie che presentano le ossime è stata oggetto in questi ultimi anni di viva discussione fra molti chimici eminenti, e l'ipotesi che oramai meglio di ogni altra la spiega è quella di Hantzsch e Werner, secondo cui tali isomerie dipendono dalla differente configurazione del residuo ossimico.

« I prodotti che si ottengono per azione dell'acido nitroso sopra alcuni composti non saturi stanno in stretta relazione con le gliossime, ed il loro studio tocca molto da vicino il problema che riguarda le isomerie che queste possono presentare.