

DOMENICO MAROTTA

I FONDATORI DELLA SCUOLA ITALIANA DI CHIMICA
(PIRIA-CANNIZZARO-PATERNÒ)

In una di quelle lettere di STANISLAO CANNIZZARO a CESARE BERTAGNINI da me raccolte nel volume pubblicato, sotto gli auspici dell'Associazione Italiana di Chimica, nel centenario della nascita dello scopritore della legge degli atomi (1), quest'ultimo dice all'amico e collega suo: « Mi assocerei volentieri ad un piano generale di lavori diretto dal PIRIA, è una bellissima e feconda idea che rialzerebbe la scuola chimica italiana, eccovi dunque un operaio volenteroso nella costruzione di questo edificio. Non so di qual genere di lavori si tratti, ma io sono sempre pronto quando la spinta viene da PIRIA... ».

Può sembrare ardito affermare nel 1854 l'esistenza di una scuola italiana di chimica, ma la verità è che a Raffaele PIRIA (1814-1865) si erano intimamente legati con amicizia, penetrata di rispetto, BERTAGNINI (1827-1857) e CANNIZZARO (1826-1910) e che attorno a PIRIA cominciava a formarsi un nucleo di studiosi che a lui guardavano con sicura fede, come a un condottiero che assicura la vittoria. Animo forte e fiero, in lui non soltanto rifulgeva il sapere e valeva la volontà tenace, ma una sovrana virtù ideale ne temprava il carattere e ne dominava le opere. La indagine scientifica fu da lui sempre condotta con logica stringente: fatti e teorie da lui sempre esposti con cristallina chiarezza; frutto di meditazione profonda, di convincimento assoluto. Egli ha lasciato nella scienza lavori fondamentali: « il PIRIA, scrisse J. B. DUMAS (2),

(1) D. MAROTTA, *Stanislao Cannizzaro*. Scritti vari e lettere inedite nel centenario della nascita. Tip. «Leonardo da Vinci», Roma, 1926.

(2) J. B. DUMAS, *Discorso pronunciato all'Accademia di Francia nella seduta del 7 agosto 1865*. Cfr. anche: D. MAROTTA, *Raffaele Piria*. Lavori scientifici e scritti vari. Tip. Editrice Italiana, Roma, 1912.

ha illustrato per sempre una sostanza che nulla prometteva ai chimici: la salicina. Forse all'epoca attuale non possono essere facilmente apprez-

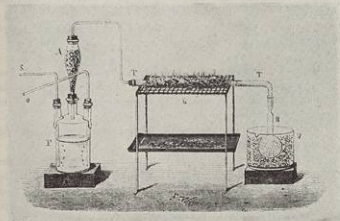


Piria

zate le difficoltà che egli imparò a vincere e l'impulso speciale dovuto alle sue ricerche, ma tutti i contemporanei di PIRIA saranno d'accordo per porre al primo posto delle conquiste moderne della chimica i fatti da lui scoperti ».

Nè soltanto gli studi sulla salicina, sulla populina, sulla asparagina, ma tutta la produzione sua è profonda e geniale; dice ancora DEMAS (?): «PIRIA non apparteneva alla numerosa classe dei ricercatori che partendo da un fatto, da una osservazione dovuta al caso ne fanno un punto di partenza per arrivare a sviluppi più o meno grandi, più o meno importanti. Egli meditava molto, lungamente, pazientemente e non si metteva al lavoro se non aveva già un piano preciso».

«Ed è allora meraviglioso vedere realizzare il suo pensiero in esperienze che pareva ripetesse nel momento stesso in cui le attuava per la



Apparecchio usato dal Piria per la sintesi dell'anidride solforica.

prima volta: tanto il loro andamento era conforme alle previsioni. Ho conosciuto molti chimici ed i più rinomati, ma ho conosciuto soltanto PIRIA del quale si possa avere il diritto di dire che quasi nulla è dovuto al caso e che l'esperienza è quasi sempre stata la semplice traduzione in fatti di una verità che si era formata nel suo spirito e che vi si trovava in potenza».

A PIRIA si debbono gli studi più conclusivi per l'analisi strutturale dei corpi organici quando si discuteva ancora di tipi, di radicali, di

(1) Discorso pronunciato da Stanislao Cannizzaro nella R. Università di Torino, inaugurando il busto di R. Piria il 14 marzo 1885.

residui e si combattevano in Gerhardt e in Laurent le prime affermazioni concludenti alla costituzione unitaria della molecola; a PIRIA si debbono le prime sintesi chimiche suggerite dall'analisi strutturale perchè egli demoliva la molecola, ne mostrava le varie parti e la ricostruiva in unità. A PIRIA si deve anche un perfezionamento fondamentale e pratico di quell'analisi organica con la quale vennero a stabilirsi le formule grezze dei derivati del carbonio. Molte altre importanti ricerche, molte iniziative pratiche si debbono a Lui tra le quali, per esempio la preparazione catalitica dell'anidride solforica usando un dispositivo semplice riportato nella vignetta che io tolgo al trattato di chimica del MALAGUTI (4). L'anidride solforosa e l'ossigeno passando sopra la pomice platinata si combinano e formano l'anidride solforica, raccolta in un recipiente tenuto immerso nella neve.

Quando Quintino SELLA fu avvolto dalla politica, Raffaele PIRIA esclamava con amarezza: « ma non sapete che l'aver incamminato Quintino SELLA per la via della politica fu un sacrilegio: la scienza vi chiederà conto un giorno di questa diserzione » (5).

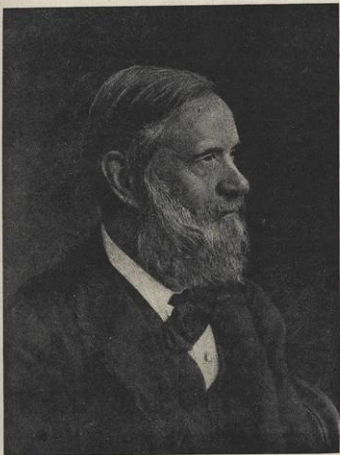
Eppure egli stesso dalla politica si lasciò attrarre, quando politica fu sinonimo di Patria.

Aveva affermato che l'Italia si poteva servire egualmente bene sia con le storte che col fucile, e nel 1848 lasciava il laboratorio di Pisa, capitano degli studenti a Curtatone e Montanara; dodici anni dopo, durante la dittatura di FARINI assumeva a Napoli il dicastero dell'istruzione pubblica. Il grande calabrese moriva a Torino nel 1865 a soli 51 anni; dei suoi allievi e collaboratori più intimi, BERTAGNINI era mancato nel dicembre del 1857, appena trentenne e già meritevole di grande considerazione tra i chimici del suo tempo e di ricordo ai posteri per i suoi lavori sugli enzimi, sulle aldeidi, sugli alcaloidi; restava Stanislao CANNIZZARO a cui passava lo scettro della Scuola italiana di chimica.

Alla morte di PIRIA, CANNIZZARO occupava già la cattedra di Palermo, sua città natale. Già noto per le ricerche compiute ad Alessandria sulla benzaldeide, sugli alcoli toluici, anisino, cuminico, fenilacetico, il suo nome si era levato da Genova alto nel cielo della Patria e ne aveva varcato i confini, quando nel 1858 pubblicava nel « Nuovo

(4) *Lezioni Elementari di Chimica per Malaguti*, Parigi (1863), vol. I, pag. 185.

(5) P. BOSELLI, *L'Italia e Quintino Sella*, « Nuova Antologia », 1927.



J. Conroy

Cimento»⁽⁶⁾ e nel 1860 esponeva al Congresso di Carlsruhe quella legge degli atomi per cui la chimica, svincolatasi dai ceppi di teorie artificiali e contraddittorie, ha percorso tanto glorioso cammino. Egli, sulla scorta della legge di AVOGADRO, riuscì a dimostrare tutte le apparenti contraddizioni e a togliere tutti i punti oscuri disseminati qua e là con frequenza notevole nel campo della chimica, dopo tanti anni di esperienze. Alla base della sua esposizione è la definizione del peso atomico relativo che regge tutta la chimica moderna: « le varie quantità dello stesso elemento, contenute in diverse molecole, sono tutte multiple intere di una medesima quantità, la quale, entrando sempre intera deve a ragione chiamarsi atomo ». E ciò dimostrò con l'esame dei vari composti che formano l'idrogeno, l'ossigeno e il cloro, facendo notare come i vari pesi, di idrogeno, contenuti nelle molecole dei suoi diversi composti, siano tutti multipli interi di quello che si trova nella molecola dell'acido cloridrico. Così le varie quantità di ossigeno sono tutte multipli interi di quella contenuta nella molecola dell'acqua, cioè di 16, e quelle di cloro multipli interi di quella contenuta nella molecola dell'acido cloridrico, cioè di 35,5.

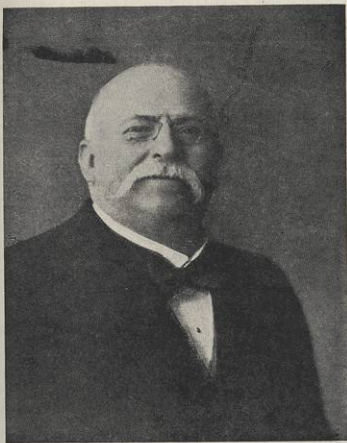
Il peso atomico si può avere per altra via e, cioè, confrontando la composizione di volumi uguali dei corpi allo stato gassoso in uguali condizioni: si giunge così a stabilire che « le varie quantità dello stesso elemento contenute in volumi uguali sia del corpo libero sia dei suoi composti sono tutte multiple intere di una medesima quantità »⁽⁷⁾.

Più tardi si riconoscerà a CANNIZZARO anche il merito di essere stato il fondatore della teoria della valenza, di aver definito l'ossidrilico, di aver dato lo schema della costituzione della santonina, di essere stato maestro e animatore insuperabile, ma con la scoperta della legge degli atomi, egli apparteneva già alla storia della scienza, come uno dei fondatori della Chimica moderna, il cui nome la Chemical Society di Londra aveva collocato accanto a quelli di GALILEI, di TORRICELLI, VOLTA, GALVANI.

Ma la sola vivida luce del genio non aveva appagato lo spirito di PIRIA, nè poteva appagare quello del CANNIZZARO. Bisognava, ora che la Patria aveva riacquistata l'unità e l'indipendenza, far funzionare la

(6) Il « Nuovo Cimento », 6, 24, 31 (1852).

(7) S. CANNIZZARO, Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nella R. Università di Genova, dal volume *Scritti intorno alla teoria molecolare ed atomica ed alla notazione chimica* pubblicati nel 70° anniversario della nascita. Tip. « Lo Statuto » Palermo, 1866.



Waterman

Scuola italiana di chimica, creare cioè, come già era avvenuto in altre Nazioni, una schiera di studiosi, e di ricercatori appassionati e fedeli alla scienza che, collegati fra loro, in tutti i rami della chimica portassero il contributo di fondamentali ricerche.

La vita di isolamento non era più sostenibile anche se questa avesse portato Bartolomeo BECCARI (1682-1766) alla scoperta del glutine e a quella dell'azione della luce sui sali di argento; Bartolomeo BIZIO (1791-1862) a rilevare la presenza di rame in alcuni organismi animali e vegetali; Domenico MORICHINI (1773-1836) a scoprire la forza elettromagnetica del lembo estremo della luce violetta dello spettro e la presenza del fluoro nei denti; Giuseppe GAZZERI (1771-1847) a segnalare il potere assorbente del terreno agrario; Ascanio SOBRERO (1812-1888) ad effettuare la sintesi della nitroglicerina; Francesco SELMI (1817-1881) a scoprire le ptomaine ed iniziare la chimica dei colloidi; Luigi CHIOZZA (1828-1887) a compiere quelle sintesi per le quali fu definito da BERTHELOT precursore della sintesi chimica organica per condensazione.

Un quadro di quel che era la situazione della chimica in Italia intorno al 1870 ce lo dà Emanuele PATERNÒ (*): « In Germania, in Francia, in Inghilterra la chimica era nel suo massimo rigoglio; numerosi laboratori diretti da uomini eminenti, e che hanno lasciato fama imperitura, erano delle vere officine di produzione scientifica, quali le aveva concepite con la sua immaginosa fantasia, Francesco BACONE nella Nuova Atlantide.

« Mi basti ricordare in Inghilterra i nomi di PERKIN, di WILLIAMSON, di ROSCOE, di ODLINGE, di GRAHAM, di GLADSTONE, ecc.; in Germania BUNSEN, HOFMANN, KÉKULÉ, KOLBE, BAEYER, ecc.; in Francia WURTZ, BERTHELOT, FRÉMY, H. SAINTE-CLAIRE DEVILLE, GAUTIER, ecc.; in Austria HITTORF, MALY, LIEBEN; in Russia ZININ, MENDELEIEFF, BEILSTEIN, BOUTLEROW, ecc. In Italia era da alcuni anni morto il PIRIA; il DE LUCA di Napoli dopo aver iniziato una promettente carriera era finito per la scienza, il SOBRERO non produceva, il SELMI era assorbito dalla pubblicazione della Enciclopedia; indi un solo nome eccelleva nella chimica il CANNIZZARO, che sebbene distratto dalla malattia purtroppo comune della politica era sempre animato dal sacro fuoco della scienza e si teneva al corrente del progresso che andava

(*) E. PATERNÒ, «Gazzetta Chimica Italiana» 50, 1 (1920).

compiendo. Tolto CANNIZZARO, qualche ricerca scientifica compiuta in Italia era dovuta a stranieri U. SCHIFF, A. LIEBEN, A. NAQUET, W. KOER-



Università di Palermo (via Maqueda). All'ultimo piano era il Laboratorio di Chimica.

NER. È cosa notevole che di questi quattro ben tre, attirati dal CANNIZZARO, lavorarono a Palermo. Cosicchè può dirsi che nel periodo dal 1860 al 1870 un solo faro brillava ed era nella vecchia Sicilia.

« Da quel Laboratorio, situato all'ultimo piano dell'Università, ove passai cinque lustri della mia vita da studente ad assistente ed a professore, mosse il rinnovamento della Chimica in Italia ».

Il Laboratorio, difatti, era per CANNIZZARO il tempio nel quale il fuoco della scienza non deve mai spegnersi, e nel suo Egli spiegava una attività meravigliosa. Ogni giorno vi portava i suoi pensieri, suscitava nei suoi collaboratori entusiasmo per la ricerca, per tutti aveva una parola d'incoraggiamento o di lode, benevola tolleranza per gli errori e parole di conforto per gli insuccessi, lasciava a tutti la più grande libertà d'iniziativa, indispensabile a destare e perfezionare l'attitudine all'indagine scientifica.

E quanta cura nelle sue lezioni; egli sentiva di appartenere a un Corpo che non è incaricato di preparare i giovani agli esami, ripetendo loro con parole diverse ciò che agli altri aveva già detto, ma il suo dovere era quello di contribuire attivamente allo sviluppo della scienza, infondendo negli altri, con convincenti argomentazioni e con chiare dimostrazioni, quello che la faticosa esperienza e la logica dei fatti avevano acquisito e acquisivano man mano al dominio dell'uomo.

Nel 1871 CANNIZZARO fu chiamato alla Cattedra di Roma, capitale dell'Italia unita; ivi di un vecchio convento, quello di San Lorenzo in Panisperna, fece il primo grande Istituto di Chimica italiana; aprì una nuova grande fucina per forgiare chimici all'Italia.

Ma Palermo non restava seconda in questa nobile fatica; in quella sede, Emanuele PATERNÒ (1847-1935) il più grande degli allievi di CANNIZZARO ed egli stesso sommo, succedeva a lui e iniziava colà un lavoro titanico. La sua attività si rivolse soprattutto agli studi di chimica organica nella quale fu rapidamente maestro; il suo Istituto divenne il maggior focolaio di ricerche e valenti ed entusiasti giovani svolsero sotto di lui un vasto e fruttuoso campo di indagini.

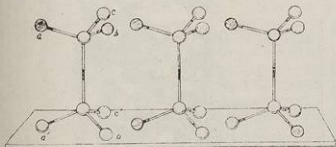
Appena ventenne, Egli si era dato alla scienza con impeto ardente, ed a ventidue anni per primo, con l'ipotesi del carbonio tetraedro spiegava isomerie non altrimenti spiegabili schiudendo ed illuminando un vastissimo campo della chimica organica. Il lavoro sull'argomento fu presentato dal CANNIZZARO con lusinghiere parole ed è pubblicato nel « Giornale di Scienze Naturali ed Economiche » di Palermo (9) del 1869, dal quale riporto, in appendice, il testo fotografico.

(9) « Giornale di Scienze Naturali ed Economiche », vol. 5, Palermo, 1869.

Cinque anni dopo, LE BEL e VANT'HOFF esponevano la stessa teoria e, più fortunati del PATERNÒ, vedevano il loro nome riportato su tutti i trattati di chimica come quello degli ideatori della struttura tetraedica dell'atomo di carbonio; ma non vi è dubbio che della stereochimica il PATERNÒ è il più grande, il primo assertore.

Ed è certo che la poca conoscenza della scoperta era dovuta alla mancanza in Italia di un periodico di chimica che recasse nel mondo i frutti dell'ingegno italiano ed acquistasse ad esso la giusta priorità.

«Qualche lavoro italiano, scrive PATERNÒ⁽¹⁰⁾ era pubblicato negli «Annalen der Chemie und Pharmacie» o nei «Comptes Rendus de



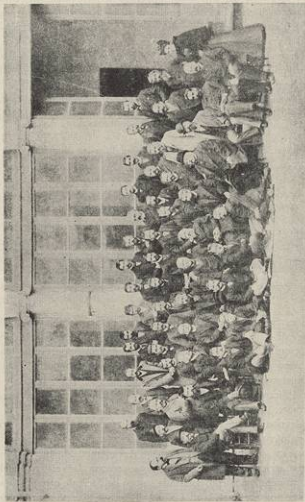
Modelli ideati da Paternò per dimostrare la stereoisomeria del carbonio.

l'Académie des Sciences», e poi nel «Giornale di Scienze Naturali ed Economiche» di Palermo, che in quel periodo accolse scritti e lavori di NAQUET, SCHIFF, LIEBEN e KOERNER, di primaria importanza, ma che rimanevano ignorati se non si aveva cura di stamparli anche all'Estero. Nessuno pensava ad un organo italiano; del resto la produzione era così piccola che non ne valeva la pena. Due fatti concorsero a farci affermare.

«Io soleva mandare le mie note al WURTZ, che non conoscevo allora personalmente, ma che era amico del CANNIZZARO ed amato maestro del NAQUET, ed egli le presentava all'Accademia. Ma quando in una Memoria accennai che non mi pareva provata la esistenza del bromuro di etilidene e non confermata la sintesi dell'acetale ottenuto da esso, il WURTZ non presentò la mia Nota all'Accademia, nè rispose più alle mie lettere. Questo fatto rendeva necessaria la pubblicazione di un

(10) E. PATERNÒ, loc. cit.

Chimici italiani riuniti attorno a Statoloso Cammarozzo e ad Emanuele Paternò.
 Fotografia eseguita nel 1896 nella incornicia del 7° compianto del Cammarozzo.



1. Prof. Cammarozzo 2. Prof. Traverso 3. Prof. Carboni 4. Prof. Androsini 5. Prof. Falcio 6. Prof. Magagnoli 7. Prof. Molteni 8. Prof. Montemurro
 9. Prof. Anzani 10. Prof. Di Martino-Roma 11. Prof. Scarpini 12. Prof. Alessi 13. Prof. Gamba 14. Prof. Perugini 15. Prof. Anselmi 16. Prof. Bazzoli
 17. Prof. De Santis 18. Prof. Frattocioni 19. Prof. Felizzola 20. Prof. Vizzari 21. Prof. Vignani 22. Prof. Bazzoli 23. Prof. Giuseppe Celso
 24. Prof. Falcioni 25. Prof. Falcioni 26. Prof. Falcioni 27. Prof. Falcioni 28. Prof. Falcioni 29. Prof. Falcioni 30. Prof. Falcioni
 31. Prof. Falcioni 32. Prof. Falcioni 33. Prof. Falcioni 34. Prof. Falcioni 35. Prof. Falcioni 36. Prof. Falcioni 37. Prof. Falcioni 38. Prof. Falcioni
 39. Carlo Zanetti (impiegato del Prof. Cammarozzo) 40. Prof. Anzani 41. Prof. Hübner 42. Prof. Grassi-Catania 43. Prof. Falcioni 44. Prof. Falcioni 45. Prof. Falcioni 46. Prof. Falcioni 47. Prof. Falcioni 48. Prof. Falcioni 49. Prof. Falcioni 50. Prof. Falcioni

4 5 6 7 8 9 10 11 13 14 15 16 17
18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 29 31 32 33 34 35
36 37 38 39 40 41 1 3 2 42 43 44
45 46 47 48 49

Giornale Italiano, ed io cominciai a sollecitare il CANNIZZARO perchè ne prendesse l'iniziativa, ma il CANNIZZARO era titubante ».

In una riunione di chimici tenutasi a Firenze l'idea del PATERNÒ prevalse ed a Palermo il 31 marzo 1871 compariva il primo fascicolo della « Gazzetta Chimica Italiana » il periodico che tenne e tiene ancor oggi sempre alto in Italia ed all'Estero il nostro prestigio.

In altri campi Egli lasciò la sua impronta profonda; con una serie di ricerche eseguite col NASINI, poté mostrare ai dubbiosi quale strumento mirabile fossero le leggi del RAOULT per stabilire il peso molecolare dei composti organici, per derimere tante questioni, allora insolute e che sembravano insolubili, producendo lavori che dettero lo spunto a quelli da cui sorse la teoria delle soluzioni solide.

Così pure le ricerche sul peso molecolare dei colloidi condussero il PATERNÒ a quelle profonde concezioni, arditissime, allora, sulla natura delle soluzioni colloidali e sulla natura di ciò che si chiama colloide.

Restano anche pietre miliari nella scienza la sintesi, per catalisi, dell'ossicloruro di carbonio; la fotosintesi di un alcaloide e di resine.

Il PATERNÒ fu senza dubbio una delle menti più vaste, forti e geniali che abbia avuto la chimica italiana, la cui voce suonò sempre animosa, eccitatrice, potente, tutte le volte che si trattò di difendere e di far progredire la chimica italiana. Fu un danno che Egli non potesse dedicare alla scienza tutto se stesso e che della scienza, come egli stesso disse, fosse stato « fervido ed appassionato amante, ma spesso infedele » (*).

Per lui ben si possono ripetere le parole che PIRIA diceva per Quintino SELLA.

Palermo dal 1861 al 1871; Roma e Palermo dal 1871 al 1893, anno in cui anche il PATERNÒ fu chiamato a Roma, furono i due centri nei quali si formarono attorno ai due Maestri, le schiere elette di quei chimici italiani che a loro volta nelle cattedre da loro conquistate, crearono nuove ardenti schiere di ricercatori. In tutti i laboratori italiani fu intenso fervore di pensiero e di opere; nuovi maestri trasmisero nelle mani di numerosi discepoli la face che era trascorsa dalle loro assicurando così sempre all'Italia uno dei primi posti nella ricerca scientifica.

Roma — Istituto Superiore di Sanità, aprile 1943.

(*) E. PATERNÒ, *Conferenze e discorsi scientifici*, Ed. Paolo Crenonese, Roma, 1928.

GIORNALE

SCIENZE NATURALI ED ECONOMICHE

PUBBLICATO

PER CURA DEL CONSIGLIO DI PERFEZIONAMENTO

ANNO

AL R. ISTITUTO LOMBARDO DI PALERMO

VOLUME V. — ANNO V

PALERMO

STABILIMENTO TIPOGRAFICO DI FRANCESCO LAO

Printed per Antonio M. ...
Via ... 11

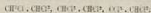
1869.

INTORNO ALL'AZIONE DEL PERCLOORO DI FOSFORO SUL CLORALE

NOTA DI ERMANUELE PATENÒ.

Le aldeidi trattate col percloreuro di fosforo scambiano l'ossigeno con due atomi di cloro. La stessa reazione sembra avvenire quando s'impiega invece di un'aldeide (idruo di radicale acido) il cloruro dell'acido corrispondente, e si producono in quest'ultimo caso dei derivati triclorurati dell'idrocarburo fondamentale, che contengono i tre atomi di cloro connessi col medesimo atomo di carbonio, così Schteckoff e Bösig (1) ottennero dal cloruro di benzoino (C^6H^5COCl), il talouso triclorurato ($C^6H^5CCl_3$), e Berthelot un derivato della formula $C^6H^5Cl_3$ partendo dal cloruro di butirile. Però tale reazione è sovente più complicata, poiché quando è necessario l'uso di un'alta temperatura, il percloreuro di fosforo agisce contemporaneamente come se fosse cloruro libero, riducendosi in tricloruro, e si formano prodotti di una sostituzione più inoltrata. Per tal ragione nell'azione suddetta del percloreuro di fosforo sul cloruro di benzoino insieme al toluene triclorurato si formano il toluene tetraclorurato ed il pentaclorurato, come risulta dalle esperienze di Umprich (2).

Volevo intraprendere un lavoro sulla isomeria dei derivati alogenati degli idrocarburi C^6H^5 fu condotto a provare se i prodotti di sostituzione clorurati dell'aldeide si fossero comportati come l'aldeide stessa per l'azione del percloreuro di fosforo nel qual caso mi sarebbe stata possibile la produzione di una serie di derivati clorurati del dimetile (idruo di etile), la cui costituzione veniva chiarita dalla trasformazione stessa; cioè, partendo dall'aldeide meso, bi e triclorurata avrei ottenuto i composti



1) quali, comparati col composti della stessa formula, ottenuti da Egnat e Franke per vie differenti, avrebbero anche chiarito la costituzione di questi ultimi.

Ho incominciato il mio studio trattando il clorale col percloreuro di fosforo e ho

(1) *Comptes rendus*, t. XLVI, p. 362.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, B. CXXXIV, S. 20.

si trova all'incirca per centoquattro si conosce nel clorato.

119

metile pentaclorurato si forma un'altra sostanza, che non ha potuto ottenere a quello stato di purezza necessario per l'analisi. Tale sostanza si separa facilmente perchè non è trasportata dal vapore d'acqua, e resta nell'apparecchio distillatorio come un olio bruno che si solidifica dopo un certo tempo.

Il dimetile pentaclorurato, riscaldato con perclorato di fosforo a 250° in tubi chiusi, si trasforma integralmente in sesquicloruro di carbonio, producendosi nello stesso tempo tricoloruro di fosforo ed acido cloridrico. A purificare il sesquicloruro di carbonio si aggiunge acqua al prodotto della reazione, si lava, si comprime fra carta sugata e si cristallizza dall'etere. Così depurato ha dato all'analisi 89,50 per cento di cloro: la teoria richiede 89,87.

Se si versa del dimetile pentaclorurato in un vase pieno di cloro, e si espone ai raggi solari diretti, dopo una mezz'ora le pareti del vase si ricoprono di cristalli di sesquicloruro di carbonio.

Già da molto tempo furono descritti da Regnault due composti della formula C_2Cl_4 , dei quali, quello derivato dal cloruro di etilene bolle a 150° ed ha a 0° la densità di 1,663, l'altro che si ottiene trattando col cloro il cloruro di etile tricolorato bolle a 146° ed ha per densità 1,641 (non è indicato a quale temperatura). Inoltre Hubner fra i prodotti dell'azione del perclorato di fosforo sul cloruro di acetile ottenne un composto che si fonde a bolle a 180-181°, e che gli ha dato all'analisi, per cloro, numeri che conducono alla formula C_2Cl_4 ; ma le esperienze narreate nella memoria di Hubner (1) non portano a nulla di positivo, e credo probabilissimo che il corpo che questo chimico ebbe per le mani non era altro che sesquicloruro di carbonio, il quale per l'azione del calore può benissimo sublimarsi senza fondersi prima. Ed anzi numerose esperienze fatte con sesquicloruro di carbonio, sia proveniente dal dimetile pentaclorurato, sia dal cloruro di etilene, mi hanno mostrato che quando è completamente puro non si riesce a fonderlo in tubi aperti, a pareti sottilissime, del diametro minore di un millimetro, come si usava abitualmente per la determinazione dei punti di fusione, perchè si sublima completamente; però se tali tubi si chiudono alla lampada allora si fonde alla temperatura di 181°, che si allontana molto da quella stabilita da Faraday e riportata in tutte le opere di chimica. Inoltre, ho potuto cogliermi che la più piccola traccia di materia estranea permette la fusione del sesquicloruro di carbonio in tubi aperti, ed in questo caso il punto di fusione può abbassarsi di molti gradi.

Se ora compariamo il composto C_2Cl_4 da me ottenuto con quello di Regnault derivato dal cloruro di etilene non possiamo a meno di stabilirci l'esattezza perchè la differenza (2°) fra il punto di ebollizione e quella fra le densità (1,66 e 1,71) sono attribuibili a ciò, che il mio composto per la natura stessa della reazione in cui si forma deve essere in uno stato di purezza maggiore mentre quello di Regnault pro-

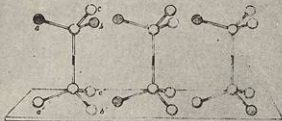
(1) Bulletin de l'Académie royal de Belgique, 2^e série, t. XII, p. 11 e Annuaire des Observations Mécaniques, R. CXV, p. 230.

decedesi miscelato a prodotti meno clorurati, e perciò a punto di ebollizione più basso, e isoterale che ne abbia ritenuta delle piccole quantità. Il modo poi di comportarsi di queste due sostanze colla potassa alcoolica mette fuori di dubbio la loro identità infatti il dimetilpentaclorurato quando è miscelato colla potassa alcoolica si riscalda, e si depone cloruro potassico formandosi protocloruro di carbonio C_2Cl_4 come avviene col composto di Regnault.

Riguardo poi all'etero idroclorico quadrilatero, che Regnault considera come isomero del liquido degli eterei trichlorato bisogna osservare che non fu mai ottenuto allo stato puro, ed anzi Regnault dice nella sua memoria: *la sostanza che ho analizzata rischiarata ancora una piccola quantità di etero idroclorico trichlorato* (1). E più oltre: *Così, sebene non possa dire di avere ottenuto l'etero idroclorico quadrilatero allo stato di perfetta purezza, io credo che le esperienze precedenti non possano lasciare dubbio sulla sua esistenza. E non è questa ch'io metto in dubbio, ma solo non so scorgere altra differenza fra esso e gli altri composti sopraccitati, se non quella del diverso grado di purezza: ed ho fiducia che dalle esperienze sopradescritte si possa concludere che non esiste se non un solo composto C_2Cl_4 , il quale può prodursi per tre diverse vie.*

Questo risultato non è privo di una certa importanza. Infatti uno de' principii fondamentali della teoria della costituzione dei composti organici, basata sull'atomicità degli elementi ed in particolar modo sulla nozione della tetraatomicità del carbonio, è quello che le quattro valenze dell'atomo del carbonio hanno funzioni chimiche identiche, e sicchè non è possibile se non che l'esistenza di un solo cloruro di metile, di un solo etere metilico ecc. Ora l'esistenza d'isomeri per composti della formula $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ non può spiegarsi senza rinviare all'idea della equivalenza delle quattro affinità dell'atomo del carbonio. E questo era il solo esempio sin ora conosciuto che si opponeva a tale idea generalmente adottata giacchè tre isomeri $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, posto che realmente esistano, si spiegano facilmente, senza bisogno di supporre una differenza fra le quattro affinità dell'atomo del carbonio, come crede Bellrose (2), quando si suppone che le quattro valenze dell'atomo di questo elemento disposte nel senso del quadrato angoli del tetraedro regolare; allora la prima modificazione avrebbe i due atomi di bromo in altro gruppo monovalente qualsiasi) connessi allo stesso atomo di carbonio mentre nelle due altre modificazioni ciascuno de' due atomi di bromo sarebbe legato con un atomo di carbonio diverso, colla sola differenza che in uno dei casi i due atomi di bromo sarebbero disposti simmetricamente, nell'altro no. Ciò si rende ancor più chiaro nelle figure seguenti, nelle quali gli atomi di bromo sono rappresentati come in a e b:

(1) *Annali di Chimica e di Fisica*, 7^{ma} serie, t. 71, p. 308.
 2. *Laboriché de Recherches Chimiques*, Annali di Napoli, p. 196.



È superfluo dire che questo non è altro che un modo di rappresentare i fatti, e che tutte queste idee hanno bisogno di prove sperimentali.

Le esperienze narrate non solo fanno sparire l'unico caso nel quale sarebbe stato necessario di ammettere una diversità fra le quattro valenze dell'atomo del carbonio, ma sono un nuovo argomento che può concorrere insieme a molti altri per dimostrare che le affinità del gruppo CH_3 sono equivalenti. Infatti, che che ne sia delle esperienze di Habber, si può ammettere che il cloruro di etile biclorurato, il quale dà acetato pivalico per l'azione della potassa alcalica, abbia i tre atomi di cloro connessi col medesimo atomo di carbonio, e che sia perciò identico al corpo della stessa formula che si otterrebbe per l'azione del percloruro di fosforo sul cloruro di acetile, nel caso in cui si riuscissero a vincere le difficoltà sperimentali (1). Ora trattando il clorale col percloruro di fosforo, nel composto $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$ che si forma, resta non sostituito dal cloro quell'atomo d'idrogeno che nell'aldeide $\text{C}_2\text{H}_3\text{OCl}$, da cui il clorale $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$ deriva, è connesso al carbonio ossidato; mentre nel $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$ ottenuto da Regnaud è appunto l'atomo d'idrogeno che è connesso al carbonio ossidato che è sostituito per primo; infatti quest'ultimo composto si forma dal cloruro di etile biclorurato che può, per quanto si è detto sopra, considerarsi come un derivato del cloruro di acetile.

Daunque questi due atomi d'idrogeno connessi a due atomi di carbonio diversi, ma

(1) L'isomeria di due composti $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_2\text{O}$, che contengono o tre atomi di cloro connessi con lo stesso atomo di carbonio, può spiegarsi solo ammettendo che le quattro affinità dell'atomo del carbonio siano diverse, e che inoltre le due valenze che si neutralizzano scambievolmente siano di un ordine diverso. Però supponendo anche la possibilità di un "quid duo", nel caso nostro non sarebbe applicabile, per lo stesso, del quale tanto il cloruro di etile quanto l'aldeide acetica possono considerarsi come derivati, si forma dal reagente di fosforo il clorale che si forma per l'azione di un cloruro di acetile.

nelle stesse condizioni l'uno relativamente all'altro, hanno funzioni chimiche equivalenti, perché danno origine ad un solo e medesimo "RCP".

Escrebè che con una scelta di fatti convenienti si potrebbe riuscire a dimostrare che le quattro affinità dell'atomo del carbonio sono equivalenti.

Le spese di queste esperienze sono state fatte su fondi straordinari assegnati dal ministro della pubblica istruzione al professor Cannizzaro per promuovere ricerche scientifiche nel laboratorio dell'Università di Palermo.