

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCI.

1904

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1904

Chimica. — *Sopra i sali di rame e di nickel di alcuni amminoacidi* (1). Nota preliminare di G. BRUNI e C. FORNARA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Fra i sali più caratteristici degli amminoacidi sono da annoverarsi quelli di rame, i quali per essere ben cristallizzati e poco solubili in acqua si prestano assai bene ad isolare ed a purificare gli amminoacidi stessi. Fra i caratteri più interessanti di tali sali di rame è il colore il quale si scosta assai dall'azzurro chiaro o tendente al verde degli ordinari sali di rame ed è invece un azzurro violetto assai cupo perfettamente simile a quello dei sali cupriammonici.

I numerosi autori che si occuparono di tali sali non sembrano aver data alcuna importanza a tale fatto, seppure taluni ebbero a rilevarlo. Mauthner e Suida (2) osservarono bensì che la glicocollo può dare un sale di rame che si presenta in due forme: una aghiforme ed azzurra chiara, l'altra lamellare e violetta scura.

Nè essi però, nè altri autori si occuparono della ragione di tale colorazione, nè delle relazioni che essa potesse avere con altre proprietà degli stessi sali, e nemmeno rilevarono la somiglianza coi composti cupriammonici. Noi credemmo quindi non privo di interesse l'esaminare un po' da vicino questi sali e di indagarne le proprietà e la possibile costituzione. Ci proponemmo poscia di preparare i sali di nickel, i quali almeno per gli acidi più comuni, erano sconosciuti, per vedere se presentino caratteri simili a quelli di rame.

I. — *Sali di rame.*

Esaminammo i sali degli acidi seguenti: glicocollo, α -alanina, acido α -amminoisobutirrico, leucina, acido aspartico, asparagina, acidi o-, m-, e p-amminobenzoici. Salvo i sali dei tre ultimi acidi, tutti gli altri mal si potrebbero preparare per doppio scambio e nemmeno converrebbe trattare l'acido coll'ossido di rame precipitato a caldo, poichè l'acido stesso per la sua estrema debolezza non sarebbe in grado di scioglierlo. Assai conveniente è invece un metodo indicato da Heintz (3). Ad una soluzione di idrato di bario si aggiunge a freddo la quantità calcolata di solfato di rame in modo che

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della R. Università di Bologna.

(2) Monatshefte f. Chemie, 1890, 374.

(3) Lieb. Ann. 198, 49.

la reazione alcalina sia appena scomparsa. Si ottiene così una poltiglia costituita da una sospensione di solfato di bario e di idrato di rame in acqua pura. Si scioglie ora l'amminoacido in acqua e vi si aggiunge un eccesso della poltiglia; si scalda prima a bagno maria, quindi all'ebullizione; la formazione di ossido nero deve avvertire dell'effettiva presenza di eccesso di idrato. Si filtra ora bollente e dalla soluzione concentrata si fa cristallizzare il sale.

Diciamo subito che i sali degli acidi amminobenzoici presentano un color verde la cui intensità va crescendo dall'*orto* al *para*-derivato. L'aspartato di rame presenta un colore azzurro alquanto tendente al violetto ed ha così una colorazione che sta fra quella degli ordinari sali di rame e quella dei composti cupriammonici. I sali di tutti gli altri α -amminoacidi grassi posseggono la caratteristica colorazione violetta. Questa colorazione è tale che aggiungendo alle loro soluzioni ammoniacca acquosa non si ha nessuna intensificazione notevole del colore.

Potemmo constatare che al colore vanno accoppiate molte delle proprietà dei sali cupriammonici e così questi sali *non danno molte delle reazioni caratteristiche dell'ione rameico*.

Eseguiamo le esperienze principalmente coi sali della glicocola e dell'alanina pei quali, avendoli analizzati, possiamo confermare le formule: $(C_2H_4O_2N)_2 Cu \cdot H_2O$ e $(C_3H_6O_3N)_2 Cu \cdot H_2O$ (1). Il quadro seguente dà un'idea del loro comportamento coi principali reagenti dei sali rameici:

- Con *idrato potassico*: non danno alcun precipitato di idrato rameico.
- " *carbonato sodico*: " " carbonato rameico.
 - " *acido solfidrico* e
coi *solfuri alcalini*: precipita il solfuro, ma solo incompletamente.
 - " *cianuro potassico*: si ha decolorazione della soluzione.
 - " *ferrocianuro potassico*: non si ha precipitato, ma solo dopo alcun tempo una colorazione rosso bruna.
 - " *solfocianato potassico*: non si ha precipitato di $CuCNS$.

Questo comportamento dimostra che nelle soluzioni di questi sali non si hanno presenti ioni Cu che in piccolissime concentrazioni, talchè con molti reattivi non si riesce a superare il valore del relativo prodotto di solubilità. Solo coll'acido solfidrico si ha precipitazione del solfuro poichè essendo minimo il valore del suo prodotto di solubilità, basta la presenza di quantità anche minime dell'ione Cu per avere la reazione. Della possibile costituzione di questi sali parliamo poi.

(1) Strecker, Lieb. Ann., 75, 29; Jahresberichte, 1850, 385.

II. — *Sali di nickel.*

Questi sali erano finora, come dicemmo, sconosciuti. Li preparammo con un metodo affatto identico a quello di Heintz pei sali di rame, aggiungendo cioè alla soluzione dell'aminoacido una poltiglia di idrato di nickel e solfato di bario, filtrando e concentrando:

Amminoacetato di nickel. La soluzione ottenuta come ora si disse è di un colore azzurro identico a quello dei composti nickelammonici; concentrando a bagno maria si ha un liquido sciropposo che evaporato nel vuoto deposita il sale in cristallini minuti azzurro pallidi assai solubili in acqua. Corrisponde alla formula: $(C_2H_4O_2N)_2Ni \cdot 2H_2O$.

- I. gr. 0,1523 di sale perdettero a 150° gr. 0,0222 di H_2O .
 II. gr. 0,1658 di sale diedero per combustione gr. 0,0715 di H_2O e gr. 0,1252 di CO_2 .
 III. gr. 0,3124 di sale diedero gr. 0,0986 di NiO .

In 100 parti:

	Calcolato per $(C_2H_4O_2N)_2Ni \cdot 2H_2O$	Trovato		
		I.	II.	III.
C:	19,76	—	20,58	—
H:	4,97	—	4,82	—
Ni:	24,16	—	—	24,80
H_2O :	14,83	14,50	—	—

α. Ammino propionato di nickel. Presenta proprietà al tutto simili a quelle del sale della glicocolle. Ha la composizione: $(C_3H_5O_2N)_2 \cdot Ni \cdot 4H_2O$.

- I. gr. 0,1970 del sale diedero alla combustione gr. 0,1240 di H_2O e gr. 0,1673 di CO_2 .
 II. gr. 0,1920 del sale diedero gr. 0,0470 di NiO .
 III. gr. 0,1638 del sale perdettero a 150° gr. 0,0385 di H_2O .

In 100 parti:

	Calcolato per $(C_3H_5O_2N)_2Ni \cdot 4H_2O$	Trovato		
		I.	II.	III.
C:	23,46	23,17	—	—
H:	6,57	7,05	—	—
Ni:	19,03	—	19,25	—
H_2O :	23,48	—	—	23,51

Preparammo quindi anche i sali della asparagina, dell'acido aspartico e degli acidi o-, m-, e p-amminobenzoici. Questi tre ultimi presentano il color verde caratteristico degli ordinari sali di nickel e sono praticamente insolubili in acqua. L'aspartato è invece assai solubile; la sua soluzione ha però

il colore verde smeraldo dei sali di nickel ed anche il sale solido è verde pallido. Invece il sale dell'asparagina è azzurro pallido allo stato solido ed azzurro scuro in soluzione concentrata come i sali della glicocolla e dell'alanina.

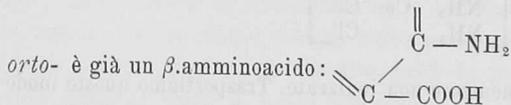
La concentrazione dell'ione metallico sembra essere nelle soluzioni di questi sali di nickel maggiore che non nei sali di rame poichè p. es. i sali della glicocolla e dell'alanina danno precipitato non solo coi solfuri alcalini, ma anche cogli idrati e coi carbonati alcalini. Non danno invece precipitati col ferrocianuro potassico e col fosfato sodico.

Il sale dell'asparagina si accosta di più al comportamento dei composti metallammonici poichè non precipita nè cogli idrati, nè coi carbonati alcalini e solo incompletamente coi solfuri alcalini.

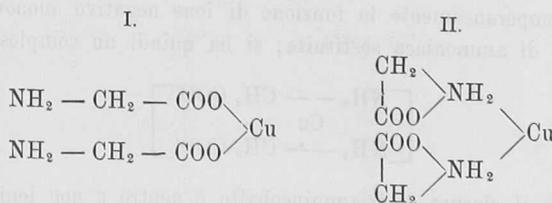
L'asportato dà tutte le reazioni normali dei sali di nickel.

Quanto all'interpretazione dei fatti osservati, pur riservandoci di studiare a fondo l'argomento, si possono fin d'ora fare le considerazioni seguenti:

1° Sembra necessario che il gruppo —NH₂ sia nell'acido contenuto in posizione α affinchè i sali di rame e di nickel abbiano le proprietà dei composti metallammonici. Ciò risulta dalle proprietà del sale dell'acido aspartico il quale ha i suoi due carbossili uno in posizione α, l'altro in posizione β rispetto all'ammino. Così pure per gli acidi amminobenzoici poichè anche l'acido



2° Quanto alla costituzione dei sali in questione possono farsi almeno due supposizioni. Secondo una essi avrebbero, invece della struttura I di un vero sale di rame o di nickel, quella II.



Questa supposizione è avvalorata dal fatto osservato da Willstätter⁽¹⁾ che gli eteri degli amminoacidi coll'alchile all'ossigeno possono in determinate condizioni trasformarsi in eteri coll'alchile all'azoto. Così l'etere metilico della dimetilglicocolla scaldato in tubi chiusi passa a betaina:

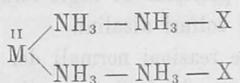


(1) Berichte XXXV, 585 (1902).

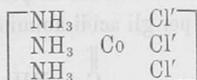
La struttura I è per i sali di rame e di nickel degli α -amminoacidi grassi da escludersi affatto, poichè essi non danno le comuni reazioni dei sali rameici e di nickel e le loro soluzioni non contengono perciò i ioni Cu^{++} e Ni^{++} , o solo in minime tracce. Accenneremo che i sali di nickel della glicocolla e dell'alanina scaldati a 150° perdono l'acqua di cristallizzazione e da azzurri diventano verdi. Ai sali anidri corrisponderebbero quindi forse la formola I.

Il mutamento è però solo transitorio poichè i sali anidri verdi ridisciolti in acqua ridanno una soluzione azzurro cupo.

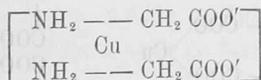
L'ipotesi ora esposta corrisponderebbe in certo modo alla teoria di Blömstrand-Jørgensen pei composti metallammonici:



L'altra ipotesi a cui accennammo prima corrisponde invece alla teoria di Werner. Secondo questa, p. es., il cloruro di triammincobalto è costituito da un complesso in cui intorno all'atomo di Co trivalente stanno raggruppate 3 molecole di NH_3 e 3 ioni negativi monovalenti:



Il complesso risulta quindi neutro e non ionizzato. Trasportiamo questo modo di vedere ai nostri sali tenendo conto che il rame è bivalente anzichè trivalente e che il suo numero di coordinazione è 4 in luogo di 6. Ogni radicale della glicocolla $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}$ o di altro amminoacido monovalente compirebbe contemporaneamente la funzione di ione negativo monovalente e di una molecola di ammoniaca sostituita; si ha quindi un complesso



il quale come il cloruro di triammincobalto è neutro e non ionizzato.

Diamo queste considerazioni con riserva, poichè una decisione potrà solo aversi mediante l'impiego di metodi chimico-fisici. Da alcune esperienze crioscopiche preliminari ci risulterebbe che i sali della glicocolla e della alanina sono poco o quasi nulla dissociati, ma data la poca solubilità dei sali di rame, il metodo crioscopico non è abbastanza sensibile per potervi fondare conclusioni decisive. Migliori risultati porterà senza dubbio la misura della conducibilità elettrica che ci riserviamo di compiere in seguito.

Nutriamo fiducia di poter continuare indisturbati questo studio, estendendolo ad altri amminoacidi ed ai sali di altri metalli e soprattutto di cobalto.