

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. — *Sugli equilibri fra clorocanfora e bromocanfora.*

Nota di MAURIZIO PADOA, presentata dal Socio CIAMICIAN (1).

Le esperienze descritte nella Nota precedente furono eseguite con clorocanfora e bromocanfora destrogire, ottenute dalla canfora comune. Mi è sembrato non privo d'interesse vedere se ed in qual modo poteva differire il comportamento della bromocanfora levogira con la clorocanfora destrogira. Si poteva pensare ad esempio che queste due sostanze potessero dare un composto racemico di carattere speciale, combinandosi molecola a molecola (2). Neppure era da escludere la formazione di cristalli misti, che venne già ammessa per alcuni stereoisomeri (3).

La bromocanfora levogira venne preparata dalla l-canfora gentilmente fornitami dalla Casa Schimmel e C^o; la l-bromocanfora ha naturalmente le stesse proprietà del corpo destrogiro e come quello è dimorfa monotropa. La forma labile è monometrica e fonde a circa 46°; quella stabile è monoclina e fonde a 75°. Della natura del dimorfismo della clorocanfora ho dato notizia nella Memoria precedente.

I dati che seguono, riferentisi ai punti di fusione e di trasformazione delle varie miscele di l-bromocanfora e l-clorocanfora, li ottenni osservando le sostanze in un sottile tubetto immerso in un bagno d'acqua; ho sempre tenuto conto delle temperature alle quali le rispettive fusioni o trasformazioni erano avvenute in modo completo.

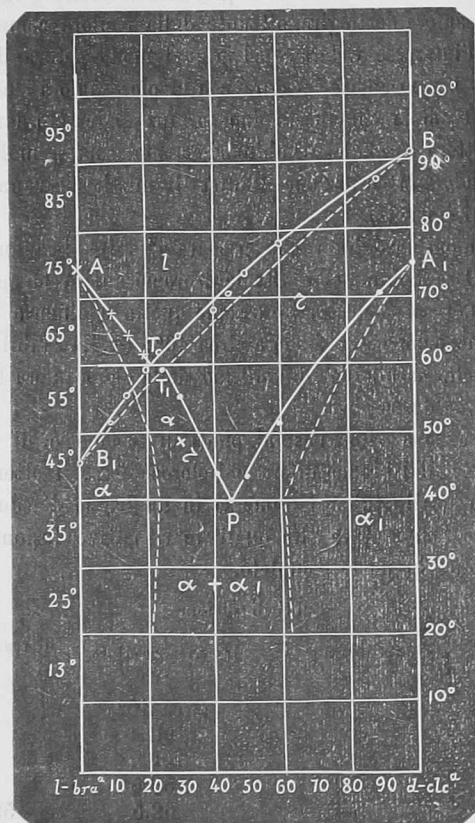
l-bromocanfora su 100 gr. di miscela	Punti di fusione		Punti di trasformazione
	Forma monoclina	Forma monometrica	
—	—	—	—
100	75°	circa 46°	—
90	68	52	—
85	65	56	—
80	62	59,5	—
75	—	62,5	59°-60°
70	—	65	56
60	—	68	44
55	—	71	40
50	—	74	43-44
40	—	78	52
10	—	87,5-88	71
d-clorocanfora pura	—	92	75

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

(2) Küster (Berichte XXXI, 1853) ritiene assai probabile che un tal caso si verifichi. — Centverszwer (Zeitschr. für physik. Ch. XXIX, 723) ha tentato di verificare la cosa sperimentalmente, ma senza risultati concludenti.

(3) Vedi, ad esempio, Kipping e Pope, Journ. Chem. Soc., 71, 993.

Nelle miscele che contengono meno dell'80 % di l-bromocanfora, la forma monoclina cristallizza dal liquido con velocità piccola; la velocità di trasformazione della forma monometrica in monoclina è notevole nelle miscele che contengono più dell'85 % di l-bromocanfora; decresce assai aumentando la quantità di d-clorocanfora.



I cristalli monoclini nelle miscele che contengono meno dell'85 % di l-bromocanfora, si formano a stento dai monometrici, e soltanto a freddo; le miscele monometriche cristallizzano tutte dal loro liquido presentando un numero notevole di germi spontanei di cristallizzazione ed una velocità mediocre ma uguale a quella della clorocanfora pura. Inoltre questi cristalli misti monometrici fondono tutti assai nettamente, e però si deve ritenere che per essi il coefficiente di ripartizione fra la fase liquida e la solida sia assai vicino all'unità.

I precedenti dati mi hanno servito a tracciare col solito metodo un diagramma (vedi figura in cui ho anche segnate punteggiate le curve non osser-

vate, ma di cui è facile prevedere l'esistenza e l'andamento. Si tratta, come si vede, di un caso di isodimorfismo preveduto, come l'altro già descritto, da Roozeboom (1), salvo i tratti labili.

Le due sostanze danno una serie continua di cristalli misti nella forma monometrica (curva BB, e coniugata); di questi cristalli sono stabili quelli che contengono meno di 78 % di l-bromocanfora, e labili gli altri. Inoltre si ha una serie discontinua di cristalli misti monoclini (curva di fusione AT e curva di trasformazione A₁P): ciò è confermato anche dalle osservazioni fatte sulle velocità di trasformazione (2).

Ciò che distingue questo caso da quelli finora osservati è (oltre che la esistenza della curva labile TB), la formazione di una serie discontinua di cristalli misti, i quali tuttavia sono della stessa forma monoclina. Ciò si deve al fatto che le forme monocline dei due componenti sono quasi perfettamente identiche (3). Le varie forme di soluzioni solide sono distribuite nei vari campi delimitati dalle curve descritte: α è il campo dei cristalli monoclini ricchi in l-bromocanfora; α_1 è il campo dei cristalli pure monoclini ricchi in d-clorocanfora. In r si hanno soluzioni solide monometriche; in $\alpha + r$ e in $\alpha + \alpha_1$ si hanno conglomerati delle varie forme cristalline. Le soluzioni solide monometriche si possono ottenere labili a basse temperature, e ciò tanto più facilmente quanto maggiore è il loro contenuto in d-clorocanfora.

In T si ha un punto multiplo dove coesistono il liquido e le forme cristalline α ed r ; P è un altro punto multiplo in cui coesistono cristalli α , α_1 ed r .

Da quanto precede si vede che fra queste due sostanze non si forma alcun composto racemico. Piuttosto, stando alla nomenclatura adottata per gli antipodi ottici, si può dire che la l-bromocanfora e la d-clorocanfora danno dei cristalli misti pseudoracemici.

La miscela inattiva, che contiene 39.12 % di bromocanfora levogira è infatti omogenea al di sopra di 53° (vedi figura).

Con ciò rimane dimostrato che quelle relazioni che intervengono fra antipodi ottici, si possono anche verificare fra i rispettivi cloroderivati destrorigiri e bromoderivati levogiri, o viceversa; oltre al Cl e al Br si potranno ugualmente considerare altri gruppi sostituenti isomorfogeni. Il fatto che nel caso descritto si abbiano cristalli misti pseudoracemici in luogo di un composto racemico, è facilmente comprensibile quando si consideri che nei derivati della canfora si osserva generalmente che gli antipodi ottici tendono a

(1) Zeitschr. für physik. Ch. XXX, 427, fig. 19.

(2) Sul significato di queste osservazioni vedi altra Nota in questi Rendiconti, 1904, I, 329.

(3) Le misure cristallografiche, che ho riportate nella precedente Nota, si riferiscono ai due corpi destrorigiri; ma valgono anche evidentemente per i loro antipodi ottici.

dare soluzioni solide piuttosto che corpi racemici. Mi propongo di tentare di realizzare quest'ultimo caso con altri derivati.

Farò osservare per ultimo che la natura dell'equilibrio descritto suggerisce considerazioni analoghe a quelle fatte nella precedente Nota, riguardo ai tratti labili delle curve di congelamento nei casi di isodimorfismo.

Mineralogia. — *Contributi alla mineralogia della Sardegna.*
I. *Atacamite, valentinite, leadhillite, caledonite, linarite ed altri minerali dell'Argentiera della Nurra (Portotorres).* Nota di ALBERTO PELLOUX, presentata dal Socio G. STRÜVER.

Inizio con questa Nota la descrizione di diversi minerali sardi, avuti in studio dall'ing. G. B. Traverso, che appartengono alla raccolta del Museo Civico di Genova. Quelli di cui qui si tratta vennero riuniti dall'ing. Ottavio Garzena attuale direttore della miniera dell'Argentiera della Nurra. All'amico carissimo che mi volle collaboratore nella descrizione e nel riordinamento della sua collezione particolare e di quella veramente splendida da lui donata alla città di Genova, ed all'ottimo ing. Garzena al quale devo altri interessanti esemplari, insieme a precise indicazioni relative alla loro giacitura, mi è grato di qui porgere i miei ringraziamenti.

Sebbene le accurate descrizioni che il Lovisato⁽¹⁾ ed il Rimatori⁽²⁾ diedero di due fra i più interessanti minerali che si riuvengono all'Argentiera della Nurra siano assai recenti, vari autori più o meno diffusamente scrissero intorno a questa miniera o solo semplicemente ad essa, o ad alcune delle specie minerali che vi si raccolgono, accennarono. Basti ricordare il Barelli⁽³⁾, il Baldracco⁽⁴⁾, il Sella⁽⁵⁾, lo Jervis⁽⁶⁾ ed il Rodriguez⁽⁷⁾

(1) D. Lovisato, *La bournonite nella miniera della Argentiera della Nurra (Portotorres, Sardegna)*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XI, 2° sem. 1902, serie 5ª, fasc. 12°.

(2) C. Rimatori, *La galena bismutifera di Rosas (Sulcis) e blende di diverse località di Sardegna*. Rend. R. Acc. dei Lincei, vol. XII, 1° sem. 1903, serie 5ª, fasc. 7°.

(3) V. Barelli, *Cenni di statistica mineralogica degli Stati di S. M. il Re di Sardegna*. Torino, 1835, pag. 597.

(4) G. Baldracco, *Cenni sulla costituzione metallifera della Sardegna*. Torino, 1854, pag. 286-302.

(5) Q. Sella, *Condizioni dell'industria mineraria nell'isola di Sardegna*. Relazione alla Camera dei Deputati per la Commissione d'inchiesta. Roma, 1871, pag. 48-49.

(6) G. Jervis, *I tesori sotterranei d'Italia*, parte III (*Le isole*). Roma, 1881, pag. 139-43.

(7) F. Rodriguez, *Genesis del giacimento blendoso del bacino della Nurra*. Sassari, 1900.