

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

e similmente per i coefficienti b, \dots . Ciò mostra che $P^{(h)}$ di (30) si ottiene appunto colla formola (4).

Se P è il risultante delle φ , il suo peso ω è eguale ad N , come risulta facilmente dalla nota formola che lega i gradi e il peso di un invariante.

4. Se nella (28) facciamo variare i da 1 a $p-1$, sommiamo i risultati e indi sottraggiamo la somma da (29), otteniamo

$$-m = pq - \lambda(p-1)\omega$$

e indicando con $k_1 \dots k_{p-1}$ i gradi di J nei coefficienti di $f_1 \dots f_{p-1}$ e ricordando che

$$q = \frac{\sum_{s=1}^{p-1} n_s k_s - m}{p}$$

si ha la formola:

$$(31) \quad \lambda = \frac{pq + m}{(p-1)\omega} = \frac{\sum_{s=1}^{p-1} n_s k_s}{(p-1)\omega}$$

che determina l'esponente λ di cui si parla nell'ipotesi fatta sul principio del § 3.

Il sistema delle equazioni (25)...(29) soddisfa, come abbiamo annunziato, ad una proprietà interessante; ma di ciò, insieme ad altre cose, tratteremo in una prossima comunicazione.

Chimica. — *Studi sulla racemia* (1). Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente (2) fu svolta la teoria generale dei fenomeni criodratitici nelle miscele di isomeri ottici e vennero esposti i risultati di alcune ricerche eseguite intorno a questo soggetto assieme a F. Finzi. Due fra le serie di esperienze comunicate si riferivano a soluzioni degli eteri dimetilici degli acidi diacetiltartrico e diacetilracemico in bromuro d'etilene ed in p.xilolo. Dissi allora che mi riservavo di mostrare come dalla forma della superficie di congelamento e dall'andamento delle relative isoterme (loc. cit., figg. 2 e 3) si potessero trarre conclusioni intorno allo stato molecolare dei corpi disciolti e cioè all'esistenza o meno di molecole racemiche in soluzione.

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

(2) Questi Rendiconti, 1904, II, 349.

Già precedentemente io e Padoa ⁽¹⁾ avevamo mostrato che in soluzione nei due suaccennati solventi l'etere diacetilracemico in determinate condizioni esiste parzialmente non dissociato.

Mi propongo ora di coordinare queste due serie di esperienze riferentisi l'una unicamente alla teoria delle fasi e l'altra alla teoria molecolare. A tale trattazione fui indotto fra l'altro da una discussione epistolare avuta su tale soggetto col mio amico il prof. W. Meyerhoffer di Berlino.

Richiamo assai brevemente il procedimento seguito da me e Padoa. Noi partimmo dal concetto che la dissociazione del corpo racemico (che nelle soluzioni pure è pressochè completa) dovesse retrocedere in presenza di un eccesso di uno dei due componenti; perciò partendo da una soluzione che conteneva già una certa quantità dell'etere tartrico, aggiungevamo quantità crescenti dell'etere racemico e determinavamo gli ulteriori abbassamenti. Si trovò che questi erano sempre notevolmente più piccoli dei normali e conducevano quindi a pesi molecolari più elevati, e cioè alla ammissione che esistessero in soluzione un certo numero di molecole racemiche indissociate. L'anomalia andava però diminuendo col crescere delle concentrazioni del corpo racemico, ciò che veniva attribuito al fatto che l'eccesso di etere tartrico veniva facendosi relativamente sempre minore e diminuiva quindi la sua influenza nel far retrocedere la dissociazione. Con una serie di misure parallele eseguita aggiungendo etere tartrico a soluzioni contenenti già altro etere tartrico, ci assicuravamo che l'anomalia non fosse dovuta all'essere la soluzione troppo concentrata. Per illustrare meglio la cosa riporto qui una serie delle misure allora eseguite in bromuro d'etilene sui cui dati numerici mi riservo di istituire più innanzi calcoli quantitativi.

Concentrazione iniziale dell'etere tartrico	Concentrazioni dell'etere racemico	Abbassamenti termometrici	Depressioni molecolari	Pesi molecolari
3,38	0,72	0°,255	92,8	333
"	1,35	0,49	95,1	325
"	1,99	0,74	97,4	317
				$C_{10}H_{14}O_2 = 262$

Aggiungendo invece etere tartrico ad una soluzione che ne conteneva già il 3,31 %, si ottenevano per i pesi molecolari numeri assai più bassi (269, 297, 301).

Vediamo ora se dalla posizione dei punti criodratrici quali per questo caso furono trovati da me e Finzi possano trarsi conclusioni analoghe.

(1) Questi Rendiconti, 1902, I, 212.

Userò perciò di un sistema di rappresentazione grafica che mi fu suggerito da Meyerhoffer nella discussione suaccennata; nella fig. 1 si portano sulle ordinate le temperature e sulle ascisse le concentrazioni *complessive* in etere destro + etere racemico.

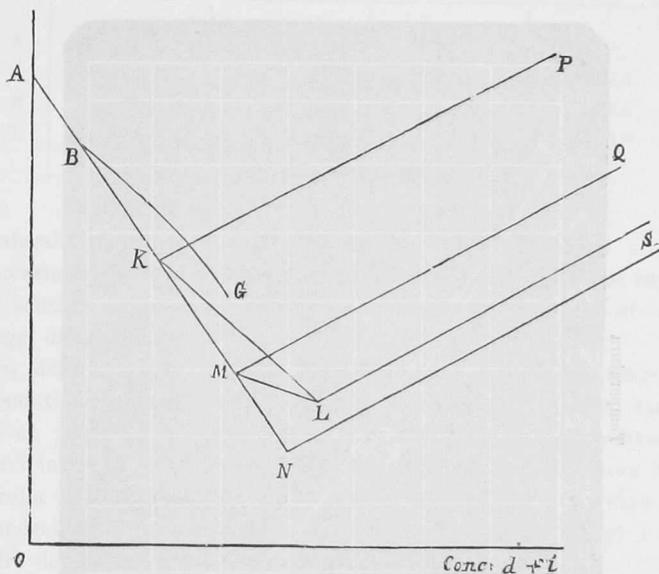
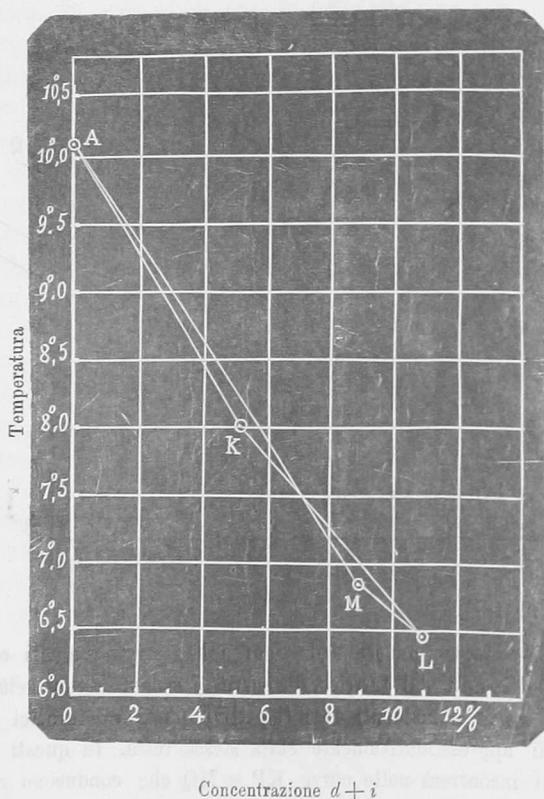


FIG. 1 (schematica)

Siccome l'etere racemico dà da solo abbassamenti uguali o di poco inferiori a quelli dati dal tartarico, le curve di congelamento relative possono ritenersi come coincidenti ed i rispettivi punti criodratichi K e M saranno quindi approssimativamente sulla stessa retta. In questi punti la retta stessa si incontrerà colle curve KP e MQ che conducono rispettivamente ai punti di fusione degli eteri tartarico e racemico ($104^{\circ},3$ e $83^{\circ},8$). Se ora anche nelle soluzioni miste permanesse la scissione completa del corpo inattivo e si avessero cioè gli stessi abbassamenti, anche il punto criodratrico misto N dovrebbe giacere sulla stessa retta. Se invece si ha racemizzazione parziale e cioè abbassamenti più piccoli, si avrà un punto L situato a destra della retta AKMN e le curve criodratriche KL e ML lungo le quali questo punto si può raggiungere dai due punti criodratrici semplici, formeranno colla retta stessa un angolo più o meno accentuato. Dal punto L (o N) partirà poi la curva LS (o NS) che va al punto eutectico *destro + racemico* ($83^{\circ},4$, Adriani, Zeitschr. f. physik. Ch. 33, 467) (1900) ⁽¹⁾.

(1) Per maggiore chiarezza ho mantenuto per indicare le curve corrispondenti nelle figg. 1 e 2, le stesse lettere che nelle figg. 2 e 3 della Nota precedente.

Il diagramma fig. 2 rappresenta la posizione dei punti ora detti per le soluzioni degli eteri diacetiltartrici in bromuro d'etilene. Si vede da essa che effettivamente le rette AK e AM sono poco discoste; però la AM è



Concentrazione $d + i$

FIG. 2.

alquanto meno inclinata dell'altra ciò che starebbe ad accennare che anche in soluzioni dell'etere racemico puro sussiste una, per quanto lieve, racemizzazione. Le rette KL e ML formano poi colle precedenti un angolo abbastanza pronunciato, e quindi già dalla posizione dei punti criodratrici si può concludere all'esistenza di molecole racemiche in soluzione. Ecco ora le coordinate dei singoli punti del diagramma colle relative depressioni molecolari.

Punti	Concentrazione complessiva $d+l$	Temperatura di congelamento	Abbassamenti	Depressioni molecolari
A	0,0	10°,10	0°,00	—
K	5,1	8, 01	2, 09	107,4
M	8,9	6, 86	3, 24	95,4
L	10,8	6, 44	3, 66	88,8
Depressione, molecolare teorica =				118,0

Naturalmente perchè dalla posizione dei punti criodratrici si possano trarre conclusioni attendibili su questo argomento, occorre che essi corrispondano a soluzioni abbastanza diluite per restare entro il limite di validità delle leggi delle soluzioni.

Nel sistema grafico ora usato i risultati miei e di Padoa vengono ora rappresentati così, che partendo da una concentrazione data di etere tarttrico e cioè da un punto B (fig. 1) ed aggiungendo etere racemico gli abbassamenti successivi invece di proseguire per la retta BM seguono una curva BC che forma colla prima un angolo. Tale curva si presenta concava verso la BM corrispondentemente all'andamento sopraccennato di questi valori e cioè al diminuire dell'anomalia col crescere delle concentrazioni.

Veniamo ora alla forma della superficie di congelamento e delle relative isoterme. Torniamo alla rappresentazione grafica usata nella Nota precedente, e cioè portiamo sulle ascisse la quantità di *destro* e sulle ordinate la quantità di *levo* contenute in 100 parti di solvente ed immaginiamo nella fig. 3 portate su di un terzo asse perpendicolare al piano del disegno le temperature.

Immaginiamo due punti A e B tali che sia $OA = OB$ e cioè rappresentanti i punti di congelamento di soluzioni equimolecolari che supporremo abbastanza diluite; uniamo ora questi due punti con una retta. Tali punti si trovano manifestamente ad una stessa temperatura. Il punto C che si trova sulla bisettrice Oz rappresenta una soluzione del corpo racemico la cui concentrazione complessiva *destro* + *levo* è uguale a quella delle soluzioni A e B, perchè è la somma delle sue coordinate $CE + CF = OA = OB$; dato ora che il racemico sia completamente scisso nei componenti, anche il punto C si trova alla stessa temperatura di A e di B. Supponendo ora che anche in tutte le soluzioni miste la dissociazione fosse completa, anche tutti gli altri punti della retta ACB si troverebbero alla stessa temperatura,

poichè per qualunque di essi, p. es. D, è la somma delle coordinate $DG + DH = OA = OB$.

Se ciò fosse, le isoterme sarebbero rette orizzontali perpendicolari alla Oi , e la superficie di congelamento sarebbe un piano pure perpendicolare al piano verticale generato da Oi .

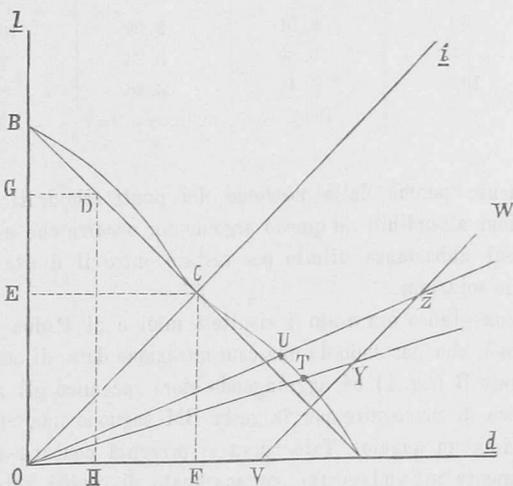


FIG. 3. (schematica)

Siccome invece fu trovato che nelle soluzioni miste si ha racemizzazione parziale e cioè abbassamenti più piccoli, ad un punto qualsiasi della retta ACB, p. es. a D, non spetterà una temperatura uguale a quella di A, di C e di B, ma bensì una temperatura superiore a quelle. L'isoterma sarà quindi evidentemente costituita da due rami di curva che passando per A, C e B siano situati a destra della retta e concavi verso di questa.

I punti singoli di questa isoterma, p. es. T e U, potrebbero determinarsi preparando un miscuglio di *destro* + *levo* in un dato rapporto e sciogliendone nel solvente quantità crescenti in modo da seguire una retta OT od OU fino ad aver una soluzione che congeli alla temperatura cercata. Tali punti possono però anche venir dedotti dalle esperienze mie e di Padoa. Noi partivamo infatti da un punto V contenente una certa quantità di *destro* ed aggiungevamo quantità crescenti di *racemico*; seguivamo così una retta VW parallela ad Oi , determinando successivamente punti di congelamento come Y e Z. È chiaro che calcolando ora per ciascuno di detti punti la concentrazione complessiva in *destro* + *levo* e gli abbassamenti complessivi corrispondenti, si potranno calcolare per interpolazione le concentrazioni dei

punti T e U della isoterma voluta i quali si trovino sulle OY e OZ. Io ho eseguito un simile calcolo sulla serie di misure mie e di Padoa riportate in principio e ne ho dedotti alcuni punti della isoterma corrispondente a 9°.

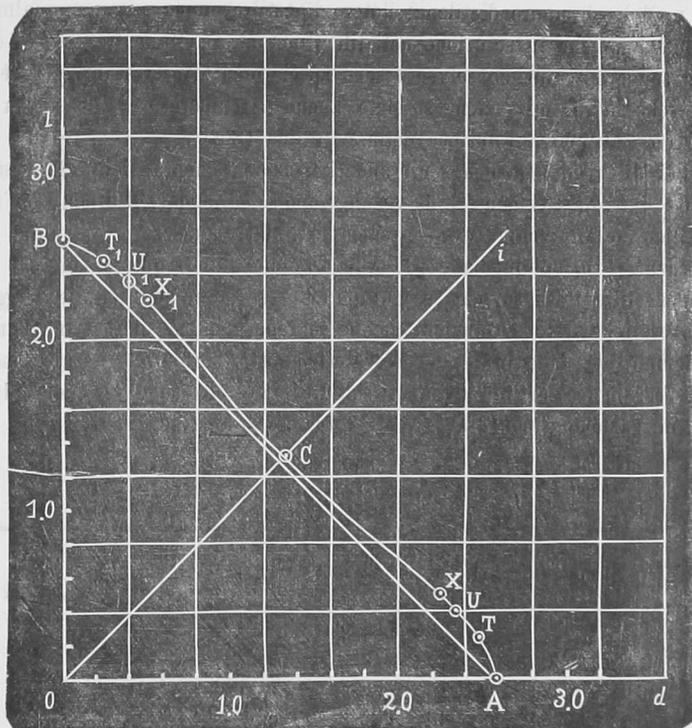


FIG. 4.

I punti C ed A (e per simmetria B) sono interpolati dalle esperienze mie e di Finzi. I dati numerici risultano dalla tabella seguente, e la forma della isoterma si vede dal diagramma fig. 4.

Punti	Concentrazioni delle soluzioni congelanti a 9°			Depressioni molecolari
	complessivo	destro	levò	
A	2,596	2,596	0,000	111, —
T	2,717	2,478	0,239	106, 0
U	2,739	2,348	0,391	105,2
X	2,747	2,239	0,508	104,9
C	2,664	1,322	1,322	109, —

Colgo l'occasione per pubblicare i risultati di altre serie di misure eseguite assieme al dott. Padoa fino da due anni fa e non mai pubblicate prima.

Trovammo con esse che oltre che nei solventi già prima usati (benzolo, p.xilolo, bromuro d'etilene) l'etere diacetilracemico esiste parzialmente indissociato anche in soluzione nel difenilmetano e nella naftalina. Le esperienze con questo ultimo solvente sono specialmente interessanti perchè mostrano che la racemizzazione sussiste anche a temperature abbastanza elevate, come al punto di fusione della naftalina (80°).

Pel difenilmetano non sembrandoci sufficientemente sicura la costante $k = 67$ data da Eykman (1), la verificammo sciogliendovi il difenile e l'etere dimetilico dell'idrochinone ed ottenemmo infatti due serie di valori assai concordanti e la cui media è 71. Adoperammo quindi questo valore.

Per entrambi i solventi eseguiamo la serie di misure parallele aggiungendo etere tartrico a soluzioni che ne contenevano già una certa quantità. Ottenemmo operando in tal modo valori affatto normali, ciò che dimostra che i pesi molecolari più alti avuti coll'etere racemico sono veramente dovuti a racemizzazione e non all'essere le soluzioni troppo concentrate.

I. Con etere tartrico.

Concentrazione iniziale di etere tartrico	Concentrazioni successive di etere tartrico	Abbassamenti	Pesi molecolari $C_{10}H_{14}O_8 = 262$
3,385	1. In difenilmetano ($k = 71$)		
	1,075	0°,30	254
	2,191	0,60	259
3,918	2. In naftalina ($k = 70$)		
	0,818	0°,23	249
	1,731	0,46	264
	2,724	0,695	275

(1) Zeitschr. f. physik. Chemie, IV, 501 (1889).

II. *Con etere racemico.*

Concentrazione iniziale di etere tartarico	Concentrazioni successive di etere racemico	Abbassamenti	Pesi molecolari $C_{10}H_{14}O_8 = 262$
	1. In difenilmetano ($k = 71$)		
3,339	0,994	0,255	277
"	2,148	0,525	290
"	3,180	0,755	294
3,323	1,595	0,385	294
"	2,449	0,59	294
3,274	0,871	0,225	275
"	1,815	0,45	294
"	2,724	0,67	289
	2. In naftalina ($k = 70$)		
3,625	0,804	0,185	304
"	1,672	0,40	279
"	2,493	0,61	286
3,968	0,840	0,20	294
"	1,707	0,41	291
"	2,548	0,62	284

Accennerò infine che anche coll'etere etilico dell'acido bibromofenilpropionico racemico in presenza dell'isomero destrogiro, si hanno in soluzione in naftalina numeri che conducono ad ammettere una parziale razzizzazione.