

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIV.

1907

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVI.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1907

Chimica-fisica. — *Influenza della formalina sul potere rotatorio del glucosio in rapporto alla teoria della multirotazione* (1). Nota di GABRIELE LANDINI, presentata dal Socio A. RÒTTI.

1. L'aggiunta di formalina a soluzioni di saccarosio, oltre che rallentare l'azione catalitica degli H⁺-ioni sulla inversione, produce delle notevoli anomalie, in quanto che l'andamento della reazione



non è più esprimibile colle note formule delle reazioni monomolecolari.

Per consiglio del dott. Ugo Grassi impresi a studiare a quali cause potesse attribuirsi questa singolare discordanza.

Le esperienze in proposito furono condotte osservando il potere rotatorio delle soluzioni col sussidio di un polarimetro di Laurent, a due campi (precisione 1'), il cui tubo era chiuso in un manicotto entro al quale si faceva circolare, a mezzo di una turbina, l'acqua di un termostato, regolato con termoregolatore a xilolo. La temperatura del tubo subiva così delle oscillazioni di $\pm 0^{\circ},1$ al massimo.

Sperimentato dapprima su di un sistema costituito da 25 cm³ di una soluzione al 20 % di saccarosio cristallizzato, ai quali si aggiungevano 20 cm³ di acido cloridrico (1.031 N) e 10 cm³ di formalina (40 %), si ottennero i seguenti valori:

<i>t</i> Tempo in minuti	<i>d</i> Lettura al polarimetro	<i>θ</i> Temperatura d'osservazione	<i>K</i>
3 ^m	+ 21,300	29,95	10 ⁻³ 2,277
9	20,533	"	" 2,120
14	20,000	"	" 2,288
20	19,167	"	" 2,405
24	18,567	"	" 2,504
32	17,467	"	" 2,569
45	15,833	"	" 2,662
134	7,567	"	—
∞	— 3,567	"	—

(1) Le ricerche furono eseguite nel Laboratorio di Fisica del R. Istituto di Studi superiori in Firenze.

La costante d'inversione K fu calcolata colla nota formula

$$\frac{\lg(A_m - A_\infty) - \lg(A_n - A_\infty)}{t_n - t_m} = 0,4343 K$$

nella quale si è introdotto per la rotazione corrispondente allo stato finale il valore:

$$A_\infty = - 3^{\circ},567$$

che si è dovuto determinare sperimentalmente conservando alla temperatura θ d'osservazione, per circa nove giorni, un sistema uguale al precedente, in fiala saldata alla lampada; poichè in questo caso non si poteva ricorrere alla formula (1):

$$A_\infty = A_0(0,44 - 0,005 \theta)$$

La costante K d'inversione mostra da 14^m in poi un aumento progressivo che non è certamente attribuibile ad errori di osservazione, ma piuttosto ad una azione esercitata dalla formalina o direttamente sul saccarosio o sui suoi prodotti di scissione.

Anche in soluzioni di saccarosio, senz'aggiunta di acido cloridrico, si riscontra già il fenomeno come risulta dalla seguente tabella:

40 cm³ formalina + 10 cm³ soluzione di saccarosio (50 %)

Tempo	A Lettura al polarimetro	θ Temperatura	Tempo	A Lettura al polarimetro	θ Temperatura
2 ^m	+ 26,667	40°	25 ^m	28,533	40°
4	27,000	"	50	29,233	"
10	27,450	"	137	30,033	"

E l'aumento del potere rotatorio è tanto più singolare, in quanto che la formalina usata presenta alla barite (indicatore fenoltaleina) un'acidità pari a 0.0105 N che, per la sua azione catalitica, avrebbe dovuto favorire la inversione, facendo così diminuire, o almeno rimanere pressochè costante il potere rotatorio dello zucchero.

2. Di più facile interpretazione dovevano riuscire le esperienze fatte sul solo glucosio o levulosio.

Si hanno già delle esperienze abbastanza complete dovute a Ina A. Milroy (2) intorno all'azione esercitata da alcoli, aldeidi, acetoni e da acidi

(1) Ostwald-Luther. Messungen, 1902.

(2) Z. f. phys. Chem. 50, 1904.

e sali minerali sul potere rotatorio degli zuccheri. I risultati di tali ricerche si possono in breve così riassumere.

Gli acidi inorganici ed i sali che reagiscono, sia neutri che acidi, producono un lieve aumento della rotazione.

Sostanze organiche neutre agiscono alla stessa maniera, colla sola differenza che la variazione avviene in modo più lento. Le basi organiche, o i sali con reazione basica, producono invece una diminuzione.

La formalina era peraltro esclusa da questo studio di Milroy, e fu perciò istituita una serie di ricerche allo scopo di precisarne l'influenza tanto più che, trattandosi del primo termine delle aldeidi della serie grassa, il suo comportamento poteva per avventura differenziarsi da quello delle aldeidi omologhe.

Il glucosio presenta notoriamente il fenomeno della multirotazione: ossia il suo potere rotatorio molecolare, che è inizialmente 105° , scende col tempo a $52^\circ,5$ seguendo la legge logaritmica di Wilhelmy ⁽¹⁾.

È noto che, in base specialmente a ricerche di Tanret ⁽²⁾, si è venuti nella idea che esistano del glucosio tre modificazioni isomere α , β e γ ; labili la prima e l'ultima, e stabile la β . Talchè una soluzione fresca di α [105°] o di γ [$25^\circ,2$] si trasforma spontaneamente fino a contenere la sola forma stabile β .

Le ricerche di Milroy si riferiscono sempre a soluzioni contenenti la modificazione β .

Una prima serie delle presenti ricerche si riferisce pure a soluzioni di glucosio che hanno raggiunto il valore definitivo.

Le soluzioni adoperate erano dapprima separatamente portate alla temperatura di osservazione, alla quale si trovava già il tubo polarimetrico, ove si introducevano appena mescolate, e i tempi si contavano dal momento in cui era fatta la miscela.

25 cm³ soluz. di glucosio (10 %) + 25 cm³ formalina (acidità 0,0105 N)

Tempo	Lettura al polarimetro	Temperatura	K	Tempo	Lettura al polarimetro	Temperatura	K
4 ^m	+ 10,318	40°	—	203 ^m	12,760	40°	10 ⁻³ 3,216
9	10,643	"	10 ⁻³ 9,406	268	12,973	"	" 2,997
20	10,811	"	" 4,593	335	13,214	"	" 3,197
35	11,000	"	" 3,397	398	13,270	"	" 2,980
56	11,270	"	" 2,890	483	13,285	"	" 2,504
81	11,646	"	" 3,066	∞	13,485	"	—
103	11,908	"	" 3,059	—	—	—	—

⁽¹⁾ Landolt, *Das optische Drehungsvermögen*, 1898.

⁽²⁾ C. R. t. 120, pag. 1060.

25 cm³ soluz. glucosio (10 %) + 25 cm³ formalina (acidità 0,021 N)

Tempo	Letture al polarimetro	Temperatura	<i>K</i>	Tempo	Letture al polarimetro	Temperatura	<i>K</i>
6 ^m	+ 10,500	40°	—	185 ^m	13,100	40°	10 ⁻³ 6,291
23	11,033	"	10 ⁻³ 5,395	365	13,217	"	" 4,256
34	11,350	"	" 5,601	480	13,233	"	" 3,420
54	11,933	"	" 6,904	∞	13,300	"	—
92	12,533	"	" 6,539	—	—	"	—

I numeri sotto il segno *K* rappresentano i valori della espressione:

$$[1] \quad \frac{\lg(A_{\infty} - A_0) - \lg(A_{\infty} - A_1)}{t_1 - t_0}$$

e dovrebbero essere costanti nella ipotesi che una molecola della forma β (che secondo la teoria solita della multirotaazione dovrebbe esistere da sola nella soluzione di glucosio adoperata) entrasse a costituire colla formalina, che si trova in grande eccesso, un composto qualsiasi la cui natura non è il caso di precisare.

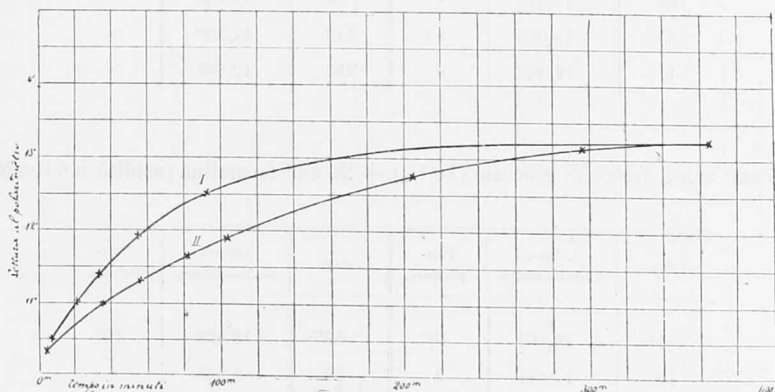


FIG. 1.

E neppure, ammessa l'analogia tra queste esperienze e quelle di Milroy, può accettarsi la spiegazione di un semplice spostamento dell'equilibrio tra le forme α e β , giacchè nell'un caso e nell'altro, per le leggi che regolano la cinetica delle reazioni monomolecolari, la espressione [1] dovrebbe esser costante.

Un'altra spiegazione, che risulta immediatamente dall'esame delle due curve (fig. 1) rappresentanti l'andamento del fenomeno e che non sembra

sia stata ancora suggerita, è la funzione catalitica degli H⁺-ioni, assai analoga a quella che interviene nella multirotaazione. Difatti nella curva I che a parità delle altre condizioni, è ottenuta con un'acidità doppia che non per la II, si tende al valore finale con maggior rapidità che non nella curva II ottenuta con l'acidità esistente nella formalina usata, pari a 0,0105 N.

Ma le esperienze che sembrano decidere anche maggiormente circa alla ipotesi di Milroy sono quelle ottenute con soluzioni di glucosio contenenti la forma α .

La prima esperienza fu condotta neutralizzando parzialmente (circa $\frac{2}{3}$) con NaOH, l'acidità preesistente nella formalina.

25 cm³ soluz. fresca di glucosio (10 %) + 25 cm³ formalina (acidità 0,0035 N)

Tempo	Letture al polarimetro	Tem- peratura	Tempo	Letture al polarimetro	Tem- peratura
10 ^m	+ 17,200	40°	55 ^m	13,800	40°
19	16,700	"	65	13,483	"
25	16,017	"	85	13,133	"
35	15,083	"	110	12,950	"
45	14,367	"	230	12,867	"

25 cm³ soluz. fresca di glucosio (10 %) + 25 cm³ formalina (acidità 0,0105 N)

Tempo	Letture al polarimetro	Tem- peratura	Tempo	Letture al polarimetro	Tem- peratura
5 ^m	+ 18,467	40°	68 ^m	12,433	40°
10	17,417	"	83	12,333	"
15	16,400	"	98	12,367	"
20	15,233	"	118	12,500	"
28	14,100	"	138	12,567	"
38	13,200	"	168	12,817	"
48	12,600	"	208	13,000	"
58	12,467	"	∞	13,717	"

25 cm³ soluz. fresca di glucosio (10 %) + 25 cm³ formalina (acidità 0,021 N)

Tempo	Letture al polarimetro	Temperatura	Tempo	Letture al polarimetro	Temperatura
5 ^m	+ 18,167	40°	52 ^m	12,717	40°
7	17,033	"	67	12,700	"
10	16,417	"	97	12,900	"
14	15,517	"	207	13,117	"
19	14,717	"	297	13,133	"
25	13,967	"	482	13,150	"
32	13,367	"	∞	13,300	"
40	12,950	"	—	—	—

Le curve corrispondenti, che sono distinte coi numeri I, II e III della fig. 2, presentano, oltre alla solita azione catalitica degli H⁺-ioni, un anda-

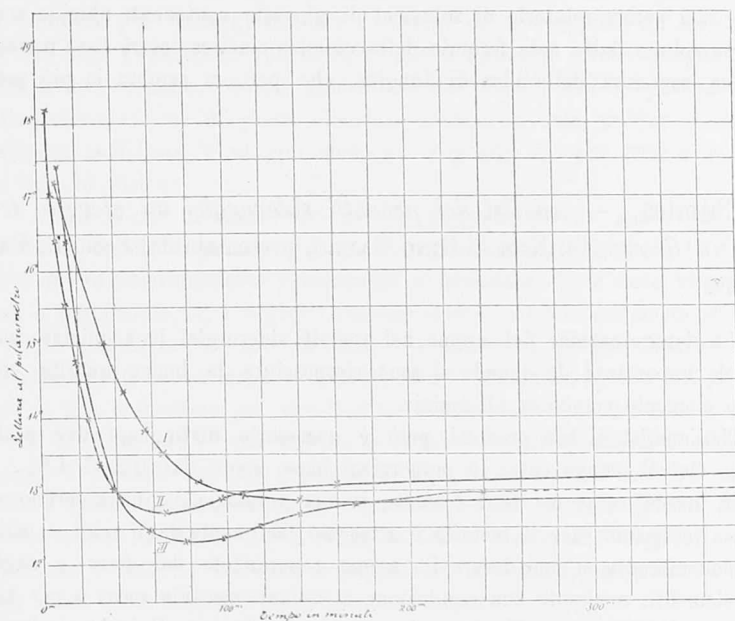


FIG. 2.

mento che non è assolutamente conciliabile con una semplice trasformazione della modificazione α del glucosio nella modificazione β , qualunque sia la ipotesi che si voglia fare intorno ai valori delle costanti di equilibrio.

3. In un recente lavoro Jungius ⁽¹⁾ avanza la idea che, come fu trovato sperimentalmente per gli zuccheri lattici da Hudson ⁽²⁾, anche per il glucosio, le soluzioni della forma chiamata β da Tanret, consistano in uno stato di equilibrio *incompleto* tra le due forme isomere α e γ del glucosio.

Si tratterebbe in ultima analisi di sostituire all'idea dell'equilibrio completo, per il quale dalla forma α si dovrebbe passare totalmente alla β , quella di equilibrio incompleto tra la α e la γ ; idea che trova un appoggio nel fatto che le due costanti che regolano le due trasformazioni



hanno lo stesso valore ⁽³⁾.

Accettata tale ipotesi, si avrebbe nel caso nostro che una delle due forme α e γ , coesistenti in equilibrio nella soluzione, o ambedue, darebbero origine, con la formalina aggiunta, a nuovi composti la cui natura non è necessario precisare; e la variazione del potere rotatorio osservata sarebbe dovuta alla loro graduale formazione.

Lo studio, che il dott. Grassi ha già in corso, della variazione col tempo del potere rotatorio di soluzioni di glucosio contenenti aldeide acetica, sussidiato dalle note formule della chimica cinetica, potrà forse portare ad una conferma della idea di Jungius, che per ora sembra la più probabile.

Chimica. — *Analisi dei prodotti siderurgici ad elevato tenore in Cromo* ⁽⁴⁾. Nota di GINO GALLO, presentata dal Socio E. PATERNO.

La determinazione del cromo nei prodotti siderurgici, ha acquistato una notevole importanza da quando si sono riconosciute le buone qualità che questo elemento comunica all'acciajo.

Nell'analisi di tali prodotti però è necessario distinguere due casi: quando cioè il cromo entra in proporzioni basse come dal 0,2 al 4%, e quando invece, come nei ferri cromati, la sua proporzione giunga perfino al 75%. Nel primo caso il metallo è attaccato facilmente dagli acidi, e nella soluzione ottenuta si può dosare il cromo separandolo dal ferro e dagli altri elementi, mediante sua ossidazione a cromato per via secca o per via umida con un agente ossidante; nel secondo caso invece, di leghe ricche in

⁽¹⁾ ZS. f. phys. Chem. 52, 1905.

⁽²⁾ ZS. f. phys. Chem. 44, 1903.

⁽³⁾ ZS. f. phys. Chem. 55, 1905.

⁽⁴⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica applicata della R. Scuola per gli Ingegneri di Roma.