

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCV.

1908

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XVII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1908

insieme agli esemplari avuti in istudio dall'illustre prof. Lovisato, e che qui di seguito riporto:

Si O ₂	39.17
Al ₂ O ₃	11.35
Fe ₂ O ₃	13.39
Ca O	33.31
Mg O	tracce
Na ₂ O	tracce
K ₂ O	3.74
	<hr/>
	100.96

Notevole in questa composizione è il forte tenore in sesquiossido di ferro e così pure rilevante è la dose di potassa, mentre invece non si hanno che delle tracce di magnesia e di soda e piuttosto scarsa è l'allumina. Il peso specifico alla temperatura di 22° fu calcolato dal Lovisato, che lo trovò corrispondente a 3,358.

Chimica. — *Saponificazione dei grassi per mezzo dell'idrosilamina* (1). Nota del dott. EUGENIO MORELLI, presentata dal Corrispondente A. ANGELI.

L'esame delle sostanze grasse, di origine animale oppure vegetale, che nella maggior parte dei casi sono costituite da miscugli più o meno complessi, viene eseguito per lo più facendo le solite determinazioni (proprietà fisiche, numero di acido, numero di saponificazione, numero di iodio, ecc.); in altri casi il grasso viene saponificato per mezzo degli alcali e successivamente si studiano i prodotti che in tal modo si formano: l'alcool da una parte (che nella maggior parte dei casi è costituito dalla glicerina) e gli acidi grassi dall'altra.

L'esame degli acidi (oppure quello dei grassi) viene eseguito per lo più in blocco, sopra il miscuglio, e ciò dipende sopra tutto dalle difficoltà che si incontrano a separare gli acidi l'un dall'altro, difficoltà che sono dovute specialmente al basso punto di fusione che gli acidi presentano, ad analoga solubilità nella maggior parte dei solventi e molto probabilmente a relazioni di isomorfismo (dovuto ad analogia di struttura) che legano gli uni agli altri.

Anche la separazione degli acidi per mezzo dei loro sali, come è noto, non è scevra di difficoltà.

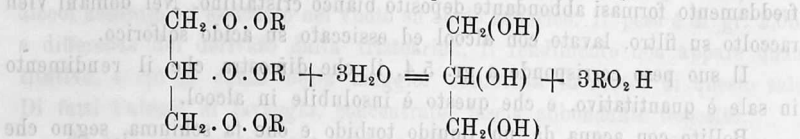
Per questi motivi, in occasione di alcune determinazioni che recentemente ho avuto occasione di eseguire sopra alcuni grassi normali e patolo-

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica farmaceutica del R. Istituto di studi superiori di Firenze.

gici, io ho cercato di stabilire alcuni metodi per mezzo dei quali fosse possibile trasformare direttamente i grassi in derivati che nelle ordinarie condizioni di esperienza fossero ben cristallizzati e avessero un punto di fusione superiore a quello degli acidi da cui derivano.

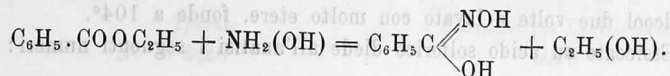
Dalle numerose esperienze che finora ho eseguito, in questa Nota preliminare mi limiterò ad accennare a quelle ottenute mediante la saponificazione per mezzo dell'idrossilamina.

Come è noto, la saponificazione dei grassi, sia essa eseguita per mezzo di alcali, di acidi, ovvero anche a mezzo del vapore di acqua soprarisaldato, in ultima analisi si riduce a un processo di idrolisi:



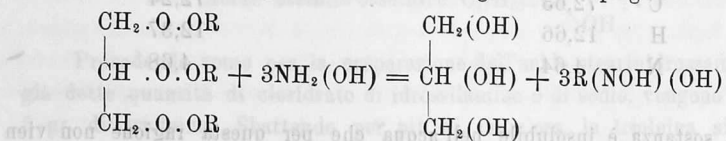
dove RO_2H rappresenta l'acido grasso che si è formato.

L'azione dell'idrossilamina sopra gli eteri degli alcool monovalenti è stata studiata, come è noto, per la prima volta da Jeanrenaud (1) il quale in tal modo pervenne agli acidi idrossamici, corrispondenti agli acidi da cui deriva l'etere impiegato, per es.



Si opera in presenza di eccesso di alcali ed in soluzione alcoolica e perciò si perviene direttamente ai sali degli acidi idrossamici.

Era quindi da aspettarsi che anche le sostanze grasse, che si devono riguardare come eteri dell'alcool trivalente glicerina, si fossero comportati rispetto all'idrossilamina in modo analogo, avessero formato cioè i derivati idrossamici degli acidi grassi costituenti il gliceride impiegato.

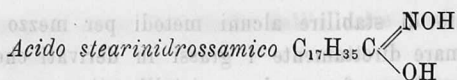


La reazione, che si compie con grande facilità, ha pienamente confermato le previsioni, e in tal modo si pervenne a prodotti ben definiti, che presentano tutti i caratteri degli acidi idrossamici, sono molto stabili e possiedono punto di fusione superiore a quello degli acidi da cui derivano.

Prima di iniziare la ricerca sopra i miscugli, ho eseguito alcune esperienze con i gliceridi di alcuni acidi provenienti dalla fabbrica di Kahlbaum di Berlino.

Lo stesso metodo si può applicare anche per lo studio delle lecitine.

(1) Berichte, XXII, 1270.



La soluzione di gr. 1,8 di cloridrato di idrossilamina in alcool metilico bollente, si aggiunge alla soluzione di gr. 1,3 di sodio in alcool etilico, e quindi si filtra per eliminare il cloruro di sodio formato. Al liquido limpido vengono aggiunti 5 gr. di tristearina e a lungo si agita. Apparentemente non accadono modificazioni; dopo aver lasciato a sè per circa un'ora, scaldando a bagnomaria la sostanza solida facilmente si scioglie, e per raffreddamento formasi abbondante deposito bianco cristallino. Nel domani vien raccolto su filtro, lavato con alcool ed essiccato su acido solforico.

Il suo peso corrisponde a gr. 5,4, il che dimostra che il rendimento in sale è quantitativo, e che questo è insolubile in alcool.

Bollito con acqua dà un liquido torbido e che fa schiuma, segno che il sale viene in parte idrolizzato. Si acidifica con acido acetico e, raccolto su filtro l'abbondante precipitato formatosi, si lava onde levare l'acetato di sodio e l'eccesso di acido acetico.

Il prodotto così ottenuto, a freddo è poco solubile in alcool ed in benzolo, meno in etere, quasi insolubile in etere di petrolio. Ricristallizzato dall'alcool due volte e lavato con molto etere, fonde a 104°.

Essiccato su acido solforico diede all'analisi i seguenti numeri:

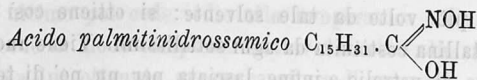
- I. gr. 0,1842 di sostanza diedero gr. 0,4906 di CO₂ e gr. 0,2100 di H₂O;
 II. gr. 0,3131 di sostanza diedero cc. 13,3 di azoto a 28° e a 761 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per C ₁₈ H ₃₇ O ₂ N
C	72,63	72,24
H	12,66	12,37
N	4,64	4,68

La sostanza è insolubile nell'acqua che per questa ragione non vien colorata dal percloruro di ferro; invece la soluzione alcoolica dà, con lo stesso reattivo, la bellissima colorazione rosso-violetta propria degli acidi idrossamici.

Se si scioglie in alcool, con l'aggiunta poi di alcuni cc. di soluzione di acido solforico diluita al 25 % e si riscalda, tosto alla superficie del liquido si raccolgono delle goccioline oleose che vanno aumentando man mano procede l'ebollizione. Dopo un'ora si aggiunge circa lo stesso volume di acqua e si raffredda. L'acido stearico solidifica alla superficie del liquido, e in questo rimane sciolto il solfato di idrossilamina.



Come nel caso precedente, una soluzione di gr. 0,9 cloridrato di idrossilamina in alcool metilico, viene unita alla soluzione di gr. 0,6 di sodio in alcool etilico; se ne separa il cloruro di sodio e al liquido limpido si aggiungono gr. 2,5 di tripalmitina. Sbattendo a lungo, come per la tristearina, non si osservano modificazioni. Però scaldando a bagnomaria il deposito si scioglie e per raffreddamento ricristallizza un abbondante deposito bianco. Raccolto su filtro viene lavato con alcool ordinario prima, poi con alcool assoluto ed essiccato nel vuoto su acido solforico. Il peso è di gr. 2,05: a differenza del derivato dalla tristearina, il rendimento non appare quantitativo, e ciò in causa della maggior solubilità in alcool di questo sale. Di fatti l'alcool di lavaggio, concentrato, lascia abbondante deposito.

Il sale, decomposto con acido acetico, viene raccolto su filtro e lavato con acqua; ricristallizzato dall'alcool e lavato con etere, fonde a 99°.

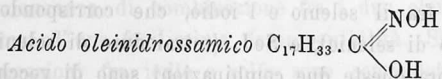
Il prodotto essiccato su H_2SO_4 diede all'analisi i seguenti numeri:

gr. 0,2997 di sostanza diedero cc. 14,4 di azoto a 28° e 763 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{16}H_{33}O_2N$
N	5,26	5,16

Come lo stearinidrossamico, anche quest'acido in soluzione alcoolica dà con il percloruro di ferro la colorazione rosso-violetta, e così pure, sciolto in alcool e bollito previa aggiunta di soluzione diluita di H_2SO_4 , si scinde in acido palmitico e in solfato di idrossilamina.



Procedendo come per la preparazione dell'acido stearinidrossamico, alle già dette quantità di cloridrato di idrossilamina e di sodio, vengono aggiunti 5 gr. di trioleina. Sbattendo per più di mezz'ora, la trioleina si scioglie per dare un liquido omogeneo, giacchè questo sale, a differenza dello stearinidrossamico, è solubile in alcool. Concentrato il liquido fino all'accenno di separazione e precipitato con acqua il composto, viene acidificato con acido acetico onde scindere il sale e poi filtrato. L'abbondante deposito bianco si lava a lungo con acqua. Il prodotto è liquido a temperatura ordinaria e solubilissimo nella maggior parte dei solventi. Meno solubile è nell'etere di petrolio e perciò, allo scopo di purificarlo, viene sciolto in questo solvente e cristallizzato dalla soluzione ancora tiepida raffreddando per pochi momenti con ghiaccio. Raccolto il deposito su filtro, e lavato con etere di petrolio,

si ricristallizza più volte da tale solvente: si ottiene così sotto forma di una massa cristallina costituita da aghi sottilissimi. Viene raccolta su filtro, rilavata in etere di petrolio e infine, lasciata per un po' di tempo evaporare all'aria, è posta nel vuoto su acido solforico. Il punto di fusione è di 61°.

Il prodotto diede all'analisi i seguenti risultati:

gr. 0,3096 di sostanza diedero cc. 13,8 di azoto a 25° e 759 mm.

In 100 parti:

	Trovato	Calcolato per $C_{18}H_{35}O_2N$
N	4,94	4,71

Come i due già descritti acidi, anche questo dà in soluzione alcoolica la colorazione rossa con il percloruro di ferro e, bollito con H_2SO_4 diluito, si scinde in acido oleico e solfato di idrossilamina.

La diversa solubilità nei solventi, dei composti descritti, già dimostra la possibilità di una separazione dai loro miscugli.

Parti uguali di acido stearinidrossamico e di palmitinidrossamico fusi assieme, abbassano il loro punto di fusione fino a 95°. Questi abbassamenti potranno senza dubbio servire a stabilire la proporzione con la quale queste sostanze entrano in un miscuglio; tanto meglio in quanto il derivato dall'oleina, che sempre si accompagna ai corpi suddetti nei grassi naturali, facilmente si può eliminare data la sua grande solubilità dei comuni solventi.

Le ricerche verranno continuate in questo laboratorio.

Chimica. — Selenio e iodio ⁽¹⁾. Nota di G. PELLINI e S. PEDRINA, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In tutti i trattati di chimica inorganica si parla dell'esistenza di due composti definiti fra il selenio e l'iodio, che corrispondono alle formule Se_2I_2 (protoioduro di selenio), e SeI_4 (tetraioduro di selenio).

Gli studi sopra queste due combinazioni sono di vecchia data, e precisamente furono eseguiti dallo Schneider ⁽²⁾.

Secondo questo autore, il protoioduro di selenio si ottiene in diversi modi:

1°. Per fusione dei due elementi nel rapporto atomico 1:1. Lo stesso metodo era già stato impiegato dal Trommsdorff ⁽³⁾.

2°. Per azione di quantità equivalenti di ioduro d'etile e protobromuro di selenio a 100°, in tubi chiusi, per 12 ore.

Si ottiene con questi metodi una massa cristallina che fonde fra 68° e 70°. I solventi dell'iodio asportano completamente questo elemento dal

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova.

⁽²⁾ Poggendorff's Annalen, 129, 627 (1866).

⁽³⁾ N. I. Pharm. Trommsdorff (2), 12, 45 (1826).

composto; quest'ultimo poi cede iodio alla temperatura ordinaria, e per riscaldamento lo cede in modo completo. Tuttavia sembrò allo stesso Schneider che la sostanza da lui ottenuta avesse carattere di composto, perchè l'acqua lo decompose parzialmente con formazione di acido selenioso e acido iodidrico.

Il tetraioduro di selenio venne pure descritto dallo Schneider, che lo ottenne, sia per combinazione dei due elementi nel rapporto atomico 1:4, sia per azione dell'acido iodidrico sull'acido selenioso, sia per doppia decomposizione fra ioduro d'etile e tetrabromuro di selenio.

La massa granulosa grigio-scura che si ottiene con questi metodi, fonde a 75°-80°, e i solventi dell'iodio e il riscaldamento tolgono al composto tutto l'iodio. L'acqua lo decompone molto lentamente.

Eccetto questa comunicazione dello Schneider, non esiste nella letteratura che una osservazione di Guyot (1), il quale afferma che il selenio e l'iodio formano un protoioduro facilmente cristallizzabile.

Se noi consideriamo gli elementi S, Se, Te da un lato e Cl, Br, I dall'altro, la capacità di formare combinazioni fra loro è in relazione con la loro posizione nel sistema periodico. La stabilità delle combinazioni cresce nelle due serie col crescere del peso atomico. Così le combinazioni del cloro, bromo, iodio col tellurio, sono più stabili di quelle con lo zolfo. Fra le combinazioni degli alogeni con uno qualunque degli elementi del gruppo dello zolfo, quelle del cloro sono le più stabili.

Per ciò che si riferisce agl'ioduri di selenio, è da notarsi come ricerche più recenti di quelle di Schneider dimostrano che fra l'acido selenioso e l'acido iodidrico avviene una reciproca riduzione ed ossidazione, tanto che su questa reazione è fondato un metodo quantitativo di determinazione del selenio (2). Il comportamento dei composti Se_2I_2 e SeI_4 al calore e verso i solventi dell'iodio, se non si può addurre come un argomento decisivo in favore della mancanza di combinazione fra i due elementi considerati, pure parla in favore d'una facilissima decomponibilità. Si noti inoltre che le supposte combinazioni fra iodio e zolfo sono contraddette dalle ricerche recenti di Boulouch (3). Questo autore, determinando le linee di fusione e di solidificazione di questi corpi per mezzo del dilatometro, ha potuto concludere che:

1°. Lo zolfo e l'iodio fondono insieme, dando luogo nè a composti definiti, nè a soluzioni solide.

2°. Essi formano un eutectico, la cui composizione è di 0,543 di zolfo, per 0,457 di iodio, e il cui punto di fusione è 65°,5.

Per l'iodio ed il selenio noi abbiamo determinato le temperature di fusione e di solidificazione dei miscugli a differente composizione, mediante

(1) Comptes Rendus, 72, 685 (1871).

(2) Peirce. Z. anorg. Chemie, 12, 409 (1896).

(3) Comptes Rendus, 136, 1577 (1903).

il termometro. Il selenio si comporta in ciò analogamente allo zolfo, come lo dimostrano le ricerche da noi istituite.

PARTE SPERIMENTALE.

Venne determinato l'andamento delle curve di fusione e di solidificazione delle miscele dei due componenti, notando le temperature di 10 in 10 secondi. Data la natura dei due elementi, noi abbiamo eseguito due diagrammi (temperatura-tempo), distinti per ogni singolo miscuglio, corrispondenti, l'uno alla determinazione della temperatura eutectica, eseguita sempre per fusione, l'altro alla determinazione delle temperature di fusione o solidificazione dei due componenti dalle rispettive miscele a composizione variabile. I miscugli, una volta fusi, non solidificano rapidamente e nettamente, ma, anche alla temperatura ambiente, rimangono pastosi per lungo tempo, in specie quelli a elevato tenore in iodio. Le determinazioni sullo stesso miscuglio vennero perciò ripetute dopo solidificazione completa.

Nel mentre che per le miscele da 0 fino al 50 % atomico di selenio è possibile determinare nettamente il punto in cui comincia a separarsi allo stato solido l'iodio puro, e meno bene il fenomeno inverso; per le miscele dal 50 al 100 % atomico di selenio non è possibile ottenere nessuna indicazione per raffreddamento della massa omogenea e fusa.

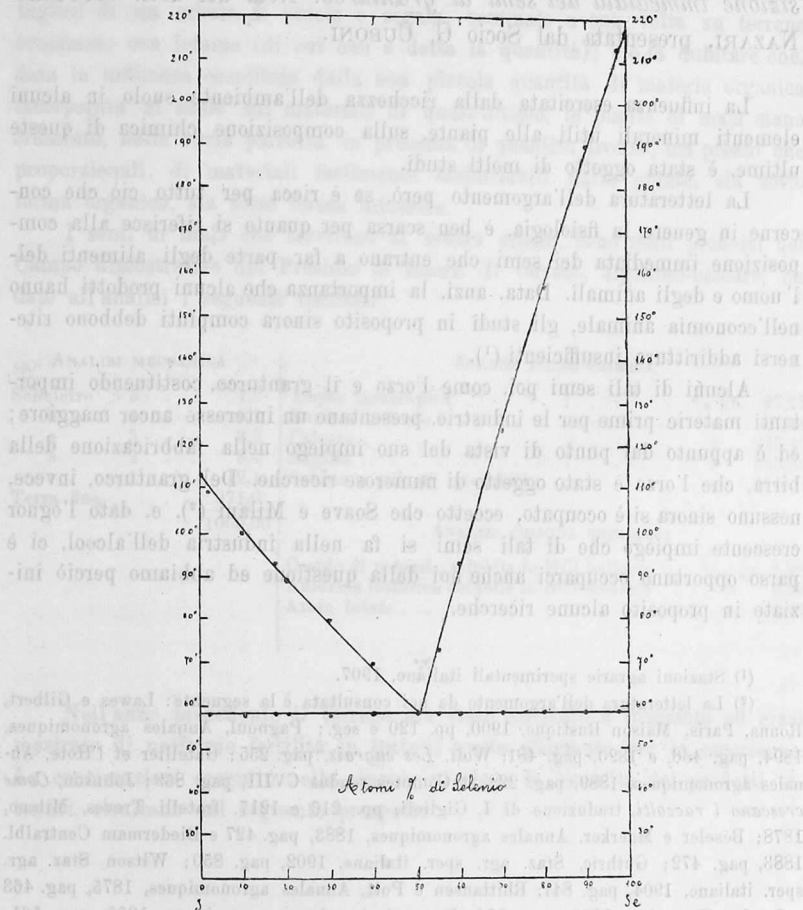
Le miscele venivano immerse in bagni esterni a paraffina, aventi una temperatura costante e di poco più elevata o più bassa delle temperature da determinarsi.

I risultati sono riassunti nella seguente tabella e corrispondente diagramma di fusione ⁽¹⁾:

% Se	Temperatura di fusione	Temperatura di solidificazione	Temperature eutectiche	Medie delle temperature di fusione e di solidificazione	Medie delle temperature eutectiche
0	112.5°	113°	—	113°	—
2	—	109	58°	109	58°
10	99-100-99,5	100-100,5	57-57,5	100	57,5
17.2	92-93	93-93	58-58	93	58
20	87,5-91-91-89	88-87-89,2	58-58,5-57,5	89	58
30	83	79-79	57-58	80	57,5
40	71-73 (?)	69	58	70	58
50	—	—	57,5-57-58-58-58	—	58
55	73	—	58	73	58
60	93-93	—	58-59-56-59,5-58-58	93	58
70	122-125	—	57-58,5	123,5	58
80	157-157-157	—	58-57-58	157	58
90	189-191-191-190	—	57-57,5	190	57,5
98	213	—	58	213	58
100	218,5-218,5	—	—	218,5	—

⁽¹⁾ La curva dei tempi eutectici che non è riportata nel diagramma, conferma nel suo andamento generale i risultati ottenuti.

Noi possiamo perciò concludere che il selenio e l'iodio non formano nessun composto fra loro, e nemmeno cristalli misti, sia pure in rapporti assai limitati. L'eutectico fonde a 58° e corrisponde quasi esattamente al creduto composto Se_2I_2 .



Con ciò non si esclude che, in linea generale, possano esistere composti fra iodio e selenio, quando ci si ponga in condizioni sperimentali diverse dalle nostre.

Tuttavia, poichè i diversi metodi impiegati dallo Schneider (fusione e reazioni chimiche) conducono a prodotti identici, si può assicurare che egli era in possesso di miscugli a composizione determinata, e non a veri composti.