

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

nello spazio catodico un liquido verde intenso che fu concentrato per ebollizione a pressione ridotta, e che infine su acido solforico depose piccoli cristalli verde cupo, dieiroici in rosso, che all'analisi diedero:  $\text{UO}_2\%$  = 43,4;  $\text{C}\%$  = 16,9;  $\text{H}\%$  = 1,85. Per  $\text{U}(\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  si calcola:  $\text{UO}_2$  = 43,17;  $\text{C}$  = 17,24;  $\text{H}$  = 1,60. In questo caso dunque si è avuto la formazione di un sale complesso, analogo agli uranosalati già conosciuti. Ci proponiamo di fare simili prove anche per il succinato.

*Ftalato uranoso.* — Questo sale fu preparato, come il succinato, da solfato uranoso e ftalato potassico: precipitò una polvere chiara, che diede all'analisi:  $\text{UO}_2\%$  = 56,9;  $\text{C}\%$  = 20,85;  $\text{H}\%$  = 2,50. Per  $\text{UO} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  si calcola:  $\text{UO}_2$  = 57,37;  $\text{C}$  = 20,31;  $\text{H}$  = 2,12. Anche qui, dunque, si è avuto un sale basico.

*Tricloroacetato uranoso.* — Lo si ebbe esponendo al sole una soluzione idroalcolica di tricloroacetato uranilico (da solfato uranilico e tricloroacetato di bario). Si separarono quasi subito aghetti verde grigio, che contenevano acido tricloroacetico, e all'analisi diedero  $\text{UO}_2\%$  = 43,1. Per  $\text{UO}(\text{C}_2\text{Cl}_3\text{O}_2)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  si calcola:  $\text{UO}_2\%$  = 42,71.

Siamo attualmente occupati nel completare questi studi e preparare altri sali organici del biossido di uranio, onde preghiamo che questo argomento ci sia riservato per un po' di tempo.

*Chimica-fisica.* — *Ancora su una formula per l'indice di rifrazione dei miscugli binarii.* Nota di ARRIGO MAZZUCHELLI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

*Chimica.* — *Un caso speciale di racemia* <sup>(1)</sup>. Nota di M. PADOA e G. ROTONDI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

È noto che le miscele di antipodi ottici possono dar luogo alla formazione di corpi racemici o di cristalli misti o di conglomerati. La distinzione fra i vari casi è possibile, come insegnò soprattutto Roozeboom <sup>(1)</sup>, applicando la teoria degli equilibri eterogenei, e massime coll'esame delle curve di congelamento. È necessario poi rilevare che il comportamento scambievole degli antipodi ottici varia a seconda delle temperature, essendo possibile soltanto

<sup>(1)</sup> Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica Generale della R. Università di Bologna.

<sup>(2)</sup> Zeitschrift für Physikalische Chemie, XXVIII, 494.

in un dato intervallo l'esistenza di una delle dette tre forme di miscele inattive. Nelle sue considerazioni teoriche il Roozeboom non tenne conto però dei casi di polimorfismo con modificazioni labili; e poichè oggigiorno si può dire, grazie agli studi di Tammann, che quasi per tutti i corpi è possibile il verificarsi di tali condizioni, così abbiamo creduto interessante dimostrare con un esempio pratico quale influenza possono esercitare e quali complicazioni produrre nella caratterizzazione delle miscele inattive.

Uno di noi <sup>(1)</sup> ebbe occasione di notare che la bromocanfora può cristallizzare in due forme, di cui una labile con un punto di fusione difficilmente osservabile a 45°, ed una stabile che fonde a 75°. Naturalmente, tanto la d-bromocanfora come la l-bromocanfora si comportano, da questo punto di vista, allo stesso modo <sup>(2)</sup>.

Se si determinano i punti di congelamento, labili e stabili, di varie miscele di d- e l-bromocanfora <sup>(3)</sup>, si osserva che ad una determinata concentrazione avviene una inversione di termini, nel senso che la forma stabile diventa labile, e viceversa. Indicando con I la forma della d-bromocanfora pura che fonde a 75°, e con II la forma che fonde a 45°, si hanno i dati seguenti per le miscele dal 100 % al 50 % (era inutile di proseguire più oltre, essendo tutte le curve, in simili casi, simmetriche):

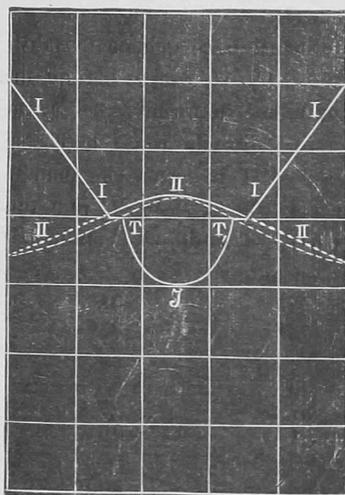
Bromocanfora %	Punto di fusione I.	Punto di fusione II.	Punto di trasformazione
100	75°	45°	—
90	70	46	—
80	66	48	—
70	57,5	47,5	—
60	51	49,5	—
55	labile	50	46°
50	labile	50,5	44

<sup>(1)</sup> M. Padoa, questi Rendiconti, 1904, I, 723; 1904, II, 31.

<sup>(2)</sup> Si noti che, bromurando la canfora, il bromo va a sostituire un idrogeno del CH<sub>2</sub> vicino al CO, e dà origine così ad un atomo di carbonio asimmetrico. Se tale trasformazione accadesse in una molecola inattiva, si otterrebbe certamente un racemo; ma si potrebbe anche pensare che, ad esempio, dalla d-canfora si ottenesse un *racemo parziale*, cioè una miscela di due bromocanfore isomere in conseguenza del nuovo atomo di carbonio asimmetrico a cui si dà origine colla bromurazione, miscela che sarebbe pur sempre attiva a causa dell'attività preesistente. In tal caso le due bromocanfore sarebbero due racemi parziali; ed il sistema di cui intendiamo esporre le particolarità, sarebbe quaternario, anzichè binario. Senonchè vi sono già dei fatti che fanno pensare che nel nostro caso si debba verificare una specie di sintesi asimmetrica, e che quindi il sistema asimmetrico preesistente determini l'orientazione dei gruppi legati al nuovo atomo asimmetrico formato, così le nostre due bromocanfore sarebbero semplicemente due veri antipodi ottici. Citeremo, a conforto del nostro modo di vedere, il fatto che l'aggiunta fatta per sintesi di un atomo di carbonio nella molecola del mannosio, dà origine ad un nuovo atomo asimmetrico dello stesso segno dei preesistenti (E. Fischer).

<sup>(3)</sup> La l-bromocanfora venne preparata bromurando la l-canfora gentilmente inviataci dalla Casa Schimmel di Miltitz.

Le due ultime cifre dell'ultima colonna indicano i punti di trasformazione delle due modificazioni cristalline allo stato solido. Se si rappresentano in un diagramma le curve di congelamento e di trasformazione derivanti dalle osservazioni su riportate, si ottiene uno schema del tipo rappresentato dalla figura (1). Le I I sono le curve di congelamento delle forme I, la II II è la curva continua di congelamento delle forme II; la T J T' è la curva di trasformazione. Il significato di questo diagramma è ambiguo; infatti, se si considerano i soli tratti stabili delle curve di congelamento (I II I), sembra che si possa concludere per la formazione di un composto racemico. Ma se si pone mente alla intera curva II II, si può credere che si abbiano soltanto



cristalli misti in tutti i rapporti tra le forme labili; per le forme stabili le curve di congelamento e di trasformazione non permettevano di giudicare dell'esistenza, o meno, di cristalli misti, senza l'ausilio di ulteriori esperienze; per chiarire questi fatti, abbiamo creduto conveniente di ricercare la composizione delle fasi solide che si separano lungo le varie curve di congelamento. Questo si può fare notoriamente separando una certa quantità di cristalli da una miscela fusa, a mezzo dell'apparecchio di van Bijlert, e calcolando la quantità dell'acqua madre dalla quantità di un terzo corpo facilmente dosabile, introdotto come impurità nota nelle miscele. Come terzo corpo abbiamo scelto l'iodio, dopo aver verificato che esso non dà soluzioni solide con la bromocanfora. Le seguenti esperienze crioscopiche lo dimostrano:

(1) Per maggiore chiarezza, anziché rappresentare esattamente il diagramma risultante dai dati precedenti, abbiamo esagerato le dimensioni di alcuni tratti di curva.

*Naftalina in d-bromocanfora.*

Concentrazione	Abbassamento	Costante (K)
1,1	1°,02	119,2
2,089	1, 93	118,3
3,079	2, 78	118,5

*Iodio in d-bromocanfora.*

		Peso molecolare
0,807	0°,425	249
1,987	0, 935	253
3,076	1, 43	254

(I<sub>2</sub> = 254)

I pesi molecolari dell'iodio risultano, come si vede, normali, e però non ha luogo formazione di soluzioni solide. Ciò posto, abbiamo eseguito le due determinazioni seguenti, che riguardano punti delle curve I I.

I.

Miscela iniziale gr. 8,0000 (15 % di l-bromocanfora)  
 Iodio . . . . . " 0,2018  
 Cristalli separati " 0,7701  
 " " : loro contenuto in iodio gr. 0,0005  
 Acqua madre . . . . . " 0,0200  
 Potere rotatorio dei cristalli separati . ( $\alpha$ )<sub>D</sub> = 132°  
 " " della bromocanfora pura ( $\alpha$ )<sub>D</sub> = 133°.

Tanto il contenuto minimo di iodio quanto il potere rotatorio, stanno a dimostrare che si separa il solvente puro (d-bromocanfora).

II.

Miscela iniziale gr. 8,5918 (30 % di l-bromocanfora)  
 Iodio . . . . . " 0,0970  
 Cristalli separati " 0,6470  
 " " : loro contenuto in iodio gr. 0,0048  
 Acqua madre . . . . . " 0,4277  
 Potere rotatorio dei cristalli separati . ( $\alpha$ )<sub>D</sub> = 75°  
 " " calcolato (1) . . . . . ( $\alpha$ )<sub>D</sub> = 80°

L'esperienza dimostra che realmente si separa solvente puro; la non perfetta coincidenza fra il potere rotatorio calcolato e quello trovato, dipende

(1) Dalla quantità d'acqua madre, ammettendo che si separi solvente puro.

dal fatto che una certa quantità di iodio volatilizza durante l'operazione, e quindi la cifra trovata per l'acqua madre è un po' troppo bassa, e però un po' troppo alto il valore del potere rotatorio che da essa si calcola.

Ritenendo sufficienti queste due determinazioni per giudicare che lungo le curve I I si separano i solventi puri, passammo ad esaminare il tratto stabile della curva II II; ad un punto di essa si riferisce la determinazione seguente:

III.

Miscela iniziale gr. 9,0000 (l-bromocanfara 44,8 %)	
Iodio . . . . .	" 0,0926
Cristalli separati " 3,3827	
"      "      : loro contenuto in iodio gr. 0,0142	
Acqua madre . . . . .	" 1,3825
Potere rotatorio dei cristalli separati . . . . .	$(\alpha)_D = 13^\circ$
Composizione dei cristalli separati (dal potere rotatorio) . . . . .	44,87
Composizione dei cristalli, dedotta l'acqua madre . . . . .	44,98

Dunque da una miscela della concentrazione 44,80 % si separano dei cristalli al 44,98 %, cioè quasi della stessa composizione del liquido. Ne segue che la curva coniugata alla II II le è quasi aderente; secondo richiede la teoria, la curva di trasformazione T J T' incontrerà tale curva coniugata nei punti multipli T, T', in cui essa cessa di essere stabile, per divenire labile.

Dal complesso di quanto abbiamo esposto si può ora comprendere come si comporti col raffreddamento una miscela fusa. Per le miscele che contengono più del 58 % circa di d-bromocanfara, e per quelle che contengono più del 58 % circa di l-bromocanfara, si ha un primo punto di congelamento, con separazione di solvente puro. Continuando a raffreddare, si arriverà alle dette composizioni-limite, oltre le quali compare la forma II. A questo punto, tutta la massa solidifica e si separerà solvente puro lungo la curva T J T', finchè si arriverà al conglomerato inattivo J, che possiede il punto di trasformazione più basso. Al di sotto delle curve I I e T J T', sono dunque stabili soltanto conglomerati delle due bromocanfere. I punti di congelamento II si possono osservare, ma sono labili. Le miscele fuse che contengono meno del 58 % di d-bromocanfara e meno del 58 % di l-bromocanfara cristallizzano nella forma II; continuando il raffreddamento, si trasformano in conglomerati. Le forme II hanno dunque un piccolo campo di stabilità limitato dalle curve II II e T J T'.

Per ciò che riguarda la diagnosi della racemia, si può ammettere che esista il composto racemico, a temperature comprese fra 44° e 50°5; al di sotto, esso si scinderà in conglomerati inattivi: è noto il caso studiato da vant' t Hoff<sup>(1)</sup>, del racemato sodico ammonico che è stabile cristallizzato con acqua sopra 27°, e si trasforma, al di sotto di questa temperatura, in un conglomerato inattivo anidro. Il caso di miscele binarie che si trasformino analogamente, quantunque previsto dalla teoria, non venne finora, per quanto sappiamo, realizzato sperimentalmente.

Si noti che nel nostro caso il composto racemico dovrebbe poi dare soluzioni solide, in tutti i rapporti, per quanto in gran parte instabili, coi componenti attivi. Anche tale possibilità non è bene accertata; venne soltanto ammessa in un caso da Adriani<sup>(2)</sup>; tuttavia il comportamento delle leghe metalliche nelle quali più volte fu riscontrata la formazione di cristalli misti fra un composto ed i componenti, rende assai verosimile questa ipotesi.

**Chimica.** — *Sulla composizione chimica della haüynite dei Colli Albani* <sup>(3)</sup>. Nota di N. PARRAVANO, presentata dal Socio E. PATERNÒ <sup>(4)</sup>.

La haüynite dei Colli Albani fu riconosciuta come un minerale distinto dagli altri allora noti dal Gismondi <sup>(5)</sup>, il quale propose, come è noto, di chiamarla lazialite, dalla regione nella quale è abbastanza diffusa. La haüynite si trova, infatti, nei Colli Albani specialmente nei blocchi rigettati, insieme a silicati di varia natura, come risulta dalle minute ed estese osservazioni del prof. Strüver, che ha descritto anche con gran cura i cristalli assai interessanti di questo minerale <sup>(6)</sup>.

La haüynite dei Colli Albani non è stata più analizzata dopo che Whitney <sup>(7)</sup> e vom Rath <sup>(8)</sup>, rispettivamente nel 1847 e nel 1866, fecero conoscere i risultati delle loro indagini chimiche. Negli ultimi anni si sono trovati non di rado, nel peperino del parco Chigi, presso Ariccia, dei blocchi rigettati nei quali la haüynite si presenta in bei cristalli, assai puri, di colore variabile da incolore od alquanto bianchiccio, della varietà che fu

<sup>(1)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie, I, 173-174; XVII, 49.

<sup>(2)</sup> Ibidem, XXXIII, 468.

<sup>(3)</sup> Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

<sup>(4)</sup> Pervenuta all'Accademia il 29 ottobre 1912.

<sup>(5)</sup> Hintze, Handb. der Miner., II, 81 (1897).

<sup>(6)</sup> Groth's Zeit. I, 237 (1877).

<sup>(7)</sup> Pogg. Ann. 70, 431 (1847).

<sup>(8)</sup> Zeit. d. geol. Ges. 18, 547 (1866).