

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

Chimica-fisica. — *Ricerche sui seleniti asimmetrici. Sui prodotti di addizione della piperidina cogli acidi selenioso e solforoso* ⁽¹⁾. Nota II di L. MARINO e A. TONINELLI, presentata dal Socio R. NASINI ⁽²⁾.

In una precedente Nota uno di noi ⁽³⁾, insieme con V. Squintani ha dimostrato che per azione dell'anidride seleniosa su una soluzione benzolica di piperidina in assenza di ogni traccia di acqua, si ottiene un nuovo composto $C_5H_{10}NHSeO_2$, che le esperienze fino allora eseguite facevano ritenere quale semplice prodotto di addizione.

Come in successive Note sarà riferito, esso si presta a molte trasformazioni, che ricollegano i nuovi prodotti ottenuti a quelli già noti per lo zolfo, onde ci è sembrato opportuno indagare innanzi tutto se non fosse il caso di considerare questa sostanza come un nuovo acido del selenio.

Facendo reagire l'anidride solforosa secca sull'ammoniaca gassosa perfettamente secca, Forchhammer ⁽⁴⁾ aveva notato la formazione di due composti, uno bianco e l'altro giallo, ma H. Rose ⁽⁵⁾ dimostrò che si origina solo la combinazione $NH_3 \cdot SO_2$, la quale si trasforma nel prodotto bianco di Forchhammer quando non si ha cura di eliminare ogni minima traccia di umidità. In seguito Schumann ⁽⁶⁾ studiò di nuovo la stessa reazione, e poté preparare oltre alla combinazione di Rose $NH_3 \cdot SO_2$ anche i composti $(NH_3)_2SO_2$, $(NH_3)_4(SO_2)_3$.

Michaelis e Storbeck ⁽⁷⁾ studiando l'azione dell'anidride solforosa sulle ammine alifatiche in presenza di etere avevano ottenuto composti del tipo $R \cdot NH_2 \cdot SO_2$, come Schumann stesso poté confermare. Essi ammisero per i loro prodotti formule di costituzione già precedentemente proposte da H. Schiff ⁽⁸⁾, il quale dopo le insostenibili considerazioni di Millon ⁽⁹⁾, ammetteva per la combinazione di Rose la formula $HO \cdot SO \cdot NH_2$, introducendo il nome di acido tionamminico, e ritenendo come tionamato di ammonio il composto $(NH_3)_2SO_2$. Michaelis e Storbeck benchè considerino i

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

⁽²⁾ Presentata nella seduta del 16 giugno 1912.

⁽³⁾ L. Marino e V. Squintani, Rend. Acc. Lincei, XX, ser. 5^a, 666 (1911).

⁽⁴⁾ Forchhammer, Compt. Rend., 4, 395.

⁽⁵⁾ Rose, Pogg. Ann. 33, 235; 42, 415; 61, 397.

⁽⁶⁾ Schumann, Z. f. anorg. Chem., 23, 43 (1899).

⁽⁷⁾ Michaelis e Storbeck, Ann. d. Chem., 274, 192.

⁽⁸⁾ Schiff, Lieb. Ann., 140, 126; ib., 102, 114.

⁽⁹⁾ Millon, Ann. Chim. Phys., 69, 89.

prodotti da loro ottenuti come derivati da quest'acido tionamminico, non escludono che per la combinazione $(\text{NH}_3)_2\text{SO}_2$ si possa tener conto di una formula di questo tipo $\text{S}(\cdot\text{OH})_2 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$, Schumann vorrebbe anzi una for-

mula betainica $\begin{matrix} \text{H} \\ \text{N} \\ \text{H} \\ \text{S} = \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{H}$, senza giustificare però in qualche modo una

tale struttura, e questo evidentemente, come egli stesso del resto fa rilevare, perchè nessun metodo chimico-fisico è applicabile, dato che le combinazioni anzidette nell'atto della soluzione in acqua o in altri solventi si scompongono in sali di ammonio di diversi acidi.

Da esperienze di orientamento eseguite, risultava invece che il nostro composto, analogo a quello per l'anidride solforosa ottenuto da Michaelis ⁽¹⁾, si scioglieva in alcool senza apprezzabile decomposizione, per cui abbiamo istituito sui composti $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NHSeO}_2$ e $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NHSeO}_2$ esperienze comparative, sia allo scopo di determinare la loro natura, sia perchè la conoscenza loro potrebbe chiarire la dissociazione di certi elettroliti anomali, il comportamento dei quali è ancora assai poco noto.

Determinate quindi le grandezze molecolari, si ricercò la conducibilità elettrica e si determinò la concentrazione dei ioni idrogeno nelle loro soluzioni.

Determinazione della grandezza molecolare. — Fu impiegato come solvente l'alcool metilico anidro. Le determinazioni furono condotte seguendo il metodo ebullioscopico di Beckmann, ed usando la massima cautela onde evitare l'azione dell'umidità, nel dubbio che l'acqua producesse decomposizione. L'alcool metilico puro di Kahlbaum si distillava dopo averlo lasciato vari giorni su calce, e poi una seconda volta su ossido di bario, eliminando le prime e le ultime porzioni ed utilizzando soprattutto quelle porzioni che avevano un punto di ebollizione costante (p. e. 66,3). I calcoli furono eseguiti con la ben nota formula.

Data l'igroscopicità delle sostanze impiegate si trovò più conveniente fare una soluzione a titolo noto, usando le ordinarie precauzioni consigliate per le sostanze deliquescenti.

I risultati si trovano nella seguente tabella, e sono le medie di quattro determinazioni.

TABELLA 1^a.

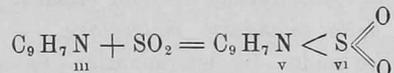
Grammi solvente	Sostanze impiegate	Quantità pesata in gr.	Innalzamento punto ebollizione	Peso molecolare	
				calcolato	trovato
100	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NHSeO}_2$	12,17	0,83	196,29	135
100	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NHSeO}_2$	3,708	0,22	159,15	151,6
100	SeO_2	3,447	0,27	111,2	114,9

⁽¹⁾ Michaelis, Berl. Ber., 28, I, 1015.

Come si vede il composto di selenio e piperidina è con ogni probabilità parzialmente scisso, a differenza del corrispondente composto solforato, il quale presenta un peso molecolare semplice assai vicino al calcolato.

Le determinazioni crioscopiche eseguite sulle rispettive soluzioni acquose conducono a valori del peso molecolare che sono circa la metà del teorico. Difatti per $C_5H_{10}NHSeO_2$ (conc. = 0,8892 %, $\Delta = 0,16$) si ha p. m. = 105,6 (calc. 196,28); per $C_5H_{10}NHsO_2$ (conc. = 0,7372 %, $\Delta = 0,195$) si ha p. m. = 71,83 (calc. 149,10), ciò che proverebbe che i due composti in soluzione acquosa sono fortemente dissociati.

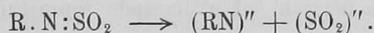
Determinazione della conducibilità specifica delle soluzioni di $C_5H_{10}NHSeO_2$ e $C_5H_{10}NHsO_2$. — Walden nel suo interessantissimo lavoro sugli elettroliti anomali, fa notare che le basi terziarie, chinolina, piridina, α -picolina sono in anidride solforosa liquida buoni elettroliti. Poichè queste basi non possono formare ossidrili, ritiene che la conducibilità elettrica non può ricondursi come nei casi ordinari alla presenza di questo fattore; ammetterebbe perciò la formazione di un sale formato dal solvente che funzionerebbe da acido, e dalla debole base terziaria. Questo sale avrebbe una forma non comune, e si scinderebbe in un modo finora non noto. Con chinolina in anidride solforosa liquida potrebbe originarsi, ad esempio, secondo Walden ⁽¹⁾:



o più in generale



questo composto potrebbe infine dissociarsi secondo lo schema:



Data l'analogia dei prodotti considerati abbiamo, per ora, determinato la conducibilità specifica in alcool metilico anidro. Come è noto dalle ricerche di Lincoln ⁽²⁾ la piperidina conduce pochissimo, e pochissimo conducono le soluzioni metilalcoliche di anidride solforosa e di anidridi seleniose, mentre i prodotti di addizione considerati conducono molto bene.

Il metodo di misura seguito fu quello di Kohlrausch con correnti alternate e telefono. La disposizione è quella data da Ostwald. Come cellula serviva una provetta contenente circa 30 cc., la quale poteva chiudersi con tappo su cui erano saldati i due elettrodi accuratamente platinati, distanti fra loro 11 mm. Si aveva cura di introdurre sempre resistenze tali da avere l'estinzione verso la metà del ponte. La capacità dell'apparecchio era de-

⁽¹⁾ Walden, Z. f. phys. Chem., 43, 446 (1903).

⁽²⁾ Journ. phys. Chem., 3, 27 (1899) e 3, 465 (1899).

terminata mediante una soluzione N/50 di cloruro potassico purissimo. La soluzione veniva fatta pesando la sostanza in un tubetto munito di tappo smerigliato, e precedentemente tarato e poi ripesato. I calcoli sono eseguiti con la ben nota formula e i valori sono riportati nella seguente tabella:

TABELLA 2^a.

Determinazione della conducibilità specifica: $t^{\circ} = 25^{\circ}$.

SOSTANZA	Concentrazione in grammmolecole per litro	Conducibilità specifica
SeO ₂	0,2706	0,00006868
C ₅ H ₁₀ NHSeO ₂	0,2517	0,006972
SO ₂	0,8149	0,0001781
C ₅ H ₁₀ NHSO ₂	0,2020	0,006303

Come si vede aumenta la conducibilità specifica notevolmente ciò che fa supporre la formazione di un sale elettroliticamente dissociato. Sulla natura dei ioni che si generano non possiamo pronunciare ancora, giacchè si sta studiando più da vicino questo interessante caso di dissociazione tanto più che sembra che l'alcool partecipi alla reazione. Certo si è che la maggiore conducibilità è dovuta alla presenza dell'azoto quaternario, e che tanto il selenio che lo zolfo esplicano la loro valenza massima.

Determinazione della concentrazione degli ioni idrogeno nelle soluzioni metilalcoliche e acquoso-alcoliche di C₅H₁₀NHSeO₂ e C₅H₁₀NHSO₂. — Stabilito che i composti considerati sono buoni elettroliti abbiamo voluto indagare se essi erano di natura acida. Si presta a questo scopo il metodo di Bredig e Fraenkel ⁽¹⁾ della saponificazione dell'etere diazoacetico. Per la preparazione delle soluzioni e per l'esecuzione dell'esperienze ci siamo attenuti a quanto consiglia il Fraenkel ⁽²⁾ nel suo lavoro. Il valore della costante K è dedotto dall'equazione $K = \frac{1}{0,4343 \cdot t} \cdot \log \frac{a}{a-x}$, dove a è la concentrazione iniziale dell'etere diazoacetico, misurato dalle quantità di azoto sviluppato alla fine della reazione, x è la quantità trasformata dell'etere per unità di volume, dopo t minuti, misurata parimenti dalla quantità di gas sviluppata dopo t minuti. Si sperimentò con soluzioni in alcool metilico anidro, e con miscuglio di alcool e acqua. Per assicurarci che non avveniva nelle condizioni dell'esperienza alcuna decomposizione con formazione di acido solforoso e selenioso, furono fatte determinazioni anche con soluzione di SeO₂ e SO₂ nelle identiche condizioni. Si ebbero i risultati riportati nelle seguenti tabelle:

⁽¹⁾ Bredig e Fraenkel, Z. f. elektr., 11, 525 (1905).

⁽²⁾ Fraenkel, Z. f. phys. Chem., 60, 208 (1907).

TABELLA 3^a.

Concentrazione dei ioni idrogeno in una soluzione di SeO₂: solvente alcoolmetilico anidro: $t^{\circ} = 25$; $a = 14,5$ cc.;

CONCENTRAZIONE (grammimolecole per litro)	tempo in minuti	$a - x$	$K = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{a}{a-x}$	$C_{H'} = \frac{K}{38,5}$
0,2498	60	11,8	0,003434	} 9,023,10 ⁻⁵
	120	9,4	0,003522	
	270	5,9	0,003330	
	330	4,4	0,003613	

TABELLA 4^a.

Concentrazione dei ioni idrogeno in una soluzione di SeO₂ solvente: alcool e acqua 1:1; $t^{\circ} = 25$; $a = 21,4$; $t = 54$ minuti.

CONCENTRAZIONE (grammimolecole per litro)	tempo in minuti	$a - x$	$K = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{a}{a-x}$	$C_{H'} = \frac{K}{38,5}$
0,1253	8	9,3	0,1041	} 0,002839
	12	5,8	0,1088	
	16	3,5	0,1131	
	20	2,3	0,1115	

TABELLA 5^a.

Concentrazione dei ioni idrogeno in una soluzione di SO₂ — solvente alcool-metilico anidro: $t^{\circ} = 25$; $a = 19,3$; $t = 63$ minuti.

CONCENTRAZIONE (grammimolecole per litro)	tempo in minuti	$a - x$	$K = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{a}{a-x}$	$C_{H'} = \frac{K}{38,5}$
0,8149	8	11,6	0,06364	} 0,001733
	12	8,7	0,06639	
	15	7	0,06760	
	20	5	0,06753	
	23	4	0,06842	

TABELLA 6^a.

Concentrazione dei ioni idrogeno nelle soluzioni di $C_5H_{10}NHSeO_2$ e $C_5H_{10}NHSO_2$: $t^\circ = 25^\circ$.

SOSTANZA	Solvente	Concentrazione (grammimolecole per litro)	Tempo in ore	Gas svolto cc.
$C_5H_{10}NHSeO_2$	alcool metilico anidro	0,1348	40	0,3
$C_5H_{10}NHSeO_2$	alcool e acqua 1:1	0,1178	45	0,2
$C_5H_{10}NHSeO_2$	alcool metilico anidro	0,2020	50	0,0
$C_5H_{10}NHSeO_2$	alcool e acqua 1:1	0,1010	45	2

Come si vede, mentre tanto SeO_2 che SO_2 mostrano di reagire con alcool dando l'acido metilselenioso, e metilsolforoso, al contrario i due prodotti di addizione si sciolgono in alcool e in alcool e acqua senza decomposizione.

In acqua sola non si ha subito per i due composti alcuna dissociazione. Col tempo intervengono, specie per $C_5H_{10}NH.SO_2$, fenomeni di idrolisi e allora aumenta il valore della costante K come risulta dalla

TABELLA 7^a.

Concentrazione dei ioni idrogeno nelle soluzioni acquose di $C_5H_{10}NHSeO_2$ e $C_5H_{10}NHSeO_2$.

CONCENTRAZIONE	Tempo in minuti	$a - x$	$K = \frac{1}{0,4343 t} \log \frac{a}{a-x}$	$C_{H^+} = \frac{K}{38,5}$	
0,04399	244	14,6	$1,751 \cdot 10^{-4}$	$4,548 \cdot 10^{-6}$	
$(C_5H_{10}NHSeO_2)$	344	14,4	$1,781 \cdot 10^{-4}$	$4,734 \cdot 10^{-6}$	
	$a = 15,31$ $t^\circ = 26^\circ$	1480	11,5	$1,908 \cdot 10^{-4}$	$4,956 \cdot 10^{-6}$
0,03890	55	12,4	$1,094 \cdot 10^{-3}$	$2,777 \cdot 10^{-5}$	
$(C_5H_{10}NHSeO_2)$	202	9,7	$1,514 \cdot 10^{-3}$	$3,932 \cdot 10^{-5}$	
	$a = 13,2$	302	7,2	$1,995 \cdot 10^{-3}$	$5,182 \cdot 10^{-5}$
	$t^\circ = 26^\circ$	453	4,5	$2,341 \cdot 10^{-3}$	$6,080 \cdot 10^{-5}$

Non può quindi ammettersi un cambiamento di posizione dell'idrogeno immidico per dare un acido analogo all'acido amido-solfonico, giacchè quand'anche l'assenza dei ioni idrogeno si volesse attribuire alla compartecipazione di una molecola di alcool, il sale ottenuto, di struttura probabilmente asimmetrica, starebbe sempre a provare la natura additiva del composto considerato.

È verosimile che ciò accada anche per l'acido tionamminico o amido-solfonico.

Proseguiamo lo studio della dissociazione e delle relazioni ricordate in questa Nota.