

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Chimica-fisica. — *Sul calore di formazione di composti organici d'addizione*⁽¹⁾. II. *Racemati* (Tartrato dimetilico)⁽²⁾. Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN⁽³⁾.

La questione della esistenza di composti racemici tra le sostanze contenenti atomi di carbonio asimmetrici è stata ripresa più volte da vari autori, che tentarono di risolverla applicando — a fianco della diretta ricerca cristallografica — la regola delle fasi, per lo studio degli equilibri che si stabiliscono tra i componenti attivi a fusione ed in soluzione. A parte la discussione sulla applicabilità della regola suddetta (da van't Hoff a Roozeboom e discepoli), ormai pienamente accettata, mi basti qui ricordare i lavori di Kipping e Pope, di G. Bruni, di M. Centnerszwer, di J. H. Adriani e di A. Ladenburg per quanto riguarda il riconoscimento della esistenza dei composti racemici come fase solida, o liquida, e quelli di Raoult, di Pulfrich, di Frankland e Pickard, di Küster, di Marckwald, di Paternò e Manuelli, di Bruni e Padoa, sulla esistenza dei racemi in soluzione. Da tutte le esperienze finora eseguite risulta che il legame racemico, già debole per sè, viene facilmente scisso per l'azione del calore, o per il fatto della soluzione; così che ad una certa temperatura, come ad una certa diluizione, gli isomeri ottici si possono considerare come affatto separati l'uno dall'altro. Ciò posto, risulta chiaramente che se si determina il calore di soluzione del composto racemico e, a parte, quello della miscela meccanica dei due componenti, si ha per differenza il calore di formazione del racemo dai componenti allo stato secco. Infatti: una volta definiti i sistemi reagenti (i due antipodi ottici ed il racemo) ed ammessa l'identità delle due soluzioni (stato finale del sistema) ottenute dalla miscela dei componenti, o dalla loro combinazione racemica, la differenza tra i calori di soluzione della miscela e della combinazione non può imputarsi ad altro che al fatto stesso della combinazione (rispettivamente dissociazione molecolare), di cui tale differenza rappresenta la tonalità termica indipendentemente dalla presenza del solvente e dalla sua natura; indifferente anche se il racemo si scinda in soluzione (e quindi i due componenti, nello sciogliersi contemporaneamente si mantengano separati), o rimanga inalterato (nel qual caso i due componenti, nello sciogliersi insieme, si combinerebbero tra di loro).

Nel nostro caso poi la cosa si presenta ancor più semplice e lo sperimento più facilmente accessibile, in quanto che non occorre aver a disposi-

(1) R. Accad. Lincei, vol. XXII, I, pag. 103 (1913).

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(3) Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1913.

zione tutti e due gli antipodi ottici, a cui spetta un identico calore di soluzione, ma basta uno dei due ed il racemico, purchè si tratti di soluzioni diluite, in cui si può ammettere che la combinazione racemica si trovi completamente scissa nei componenti e che qualsiasi altra influenza reciproca di questi sia trascurabile.

Alle combinazioni racemiche può quindi applicarsi lo stesso metodo, che ho già scelto per altri composti (picrati) considerati come composti di addizione; col vantaggio, in questo caso, della maggiore stabilità della combinazione racemica allo stato solido, il che risulta anche dalla soddisfacente costanza dei dati termochimici, che verranno esposti, in confronto a quelli ottenuti dai picrati instabili precedentemente studiati.

Naturalmente, la determinazione, per i casi in cui l'esistenza del racemato è certa, ha valore quantitativo; tuttavia, nei casi dubbî, essa non è sempre sufficiente a stabilire se la tonalità termica, che esprime la trasformazione della miscela meccanica dei componenti nella fase unica, che da essi può risultarne, esprima il fatto chimico della combinazione racemica, o non piuttosto quello che si può considerare come piuttosto fisico della soluzione solida (o liquida). Tutt'al più si sa che generalmente i due fatti sono accompagnati da un fenomeno termico opposto, esoterma essendo la combinazione, endoterma nella maggior parte dei casi la soluzione: il che permetterebbe, fino ad un certo punto, di assegnare alla determinazione anche un valore qualitativo, o, almeno, di considerarla utile ad un orientamento nello studio della sostanza inattiva.

S'intende, poi, che se i due antipodi ottici, o il composto racemico, contengono molecole estranee (di solvente), occorre considerare a parte la tonalità termica che accompagna la loro combinazione, o, se è possibile senza snaturare il composto, eliminarle.

Le ricerche che ora esporrò riguardano alcune sostanze delle quali potei procurarmi entrambe le forme attive, e ciò a scopo di controllo; mentre, come sopra si disse, non è necessario disporre solo di una delle due forme e del composto racemico, nel qual caso si ha il vantaggio di poter ricuperare completamente i prodotti dalle soluzioni.

Furono adunque determinati i calori di soluzione del *tartrato dimetilico* e del racemato, per soluzioni alcooliche molto diluite; nonchè quelli delle *canfore* e delle *canforossime* rispettive (di queste sarà detto in una prossima Nota). Per i tartrati e le canforossime si fecero anche le prove della mescolanza in soluzione diluita, per confermare l'assenza di effetto termico, dovuta alla non combinazione degli antipodi, in presenza di una forte quantità di solvente.

Il tartrato dimetilico dell'acido destrogiro ed il racemato (Kahlbaum) furono sottoposti a ridistillazione e rispettiva ricristallizzazione, fino ad ottenere il grado di purezza ritenuto necessario, mentre il tartrato dell'acido

levogiro fu preparato con ottimo rendimento seguendo le prescrizioni di Fischer e Speier⁽¹⁾. In una parte di queste ricerche ebbi l'aiuto diligente del sig. V. Pellegatti-Ricci, laureando presso questo Istituto.

Come calorimetro adoperammo un apparecchio nuovo di tipo Thomsen (fornitore F. Köhler di Lipsia), il cui recipiente della reazione, in argento dorato, ha la capacità di circa $\frac{1}{2}$ litro. Adattammo ad esso un agitatore ad elica in ottone dorato, espressamente costruito, il cui movimento veniva attivato a mano, mediante un cordoncino ed un semplice gioco di carrucole. La sostanza da sciogliere veniva sempre posta in bolla a parete esilissima, soffiata da un ordinario tubo d'assaggio; questa bolla si rompeva al momento voluto mediante un agitatore metallico circolare sussidiario, che accompagna l'apparecchio. Qualora tali bolle siano di vetro sottile, rimangano immerse completamente nel liquido solvente (salvo il collo, che è vuoto) e si lasci il tutto raggiungere una temperatura quasi costante mantenendo una regolare efficace agitazione, non c'è assolutamente pericolo alcuno di errore, e l'equilibrio di temperatura si raggiunge in breve con la richiesta esattezza.

L'agitatore ad elica, molto maneggevole e facilmente regolabile, si mostrò anche molto adatto a portare rapidamente in soluzione delle sostanze, che non sempre si potevano ridurre in polvere fina.

TARTRATO DIMETILICO.

Mescolanza in soluzione alcoolica diluita (temp. amb. 20°.2):

l-tartrato metilico gr. 3.1466 in alcool assol. gr. 175⁽²⁾,

d-tartrato metilico gr. 3.1490 in alcool assol. gr. 175⁽²⁾,

$t_a = 3^{\circ},178$ $t_b = 2^{\circ},070$ $t = 2^{\circ},607$ ⁽³⁾;

e applicando per il calcolo la:

$$Q = A (t - t_a) + (B + b) (t - t_b),$$

in cui i valori di A e di B rappresentano gli equivalenti termici delle due soluzioni (nel nostro caso: $A = B = 89$) e b l'equivalente del calorimetro con accessori = 10, si ottiene: $Q = + 2,34$ calorie; valore assai prossimo a 0, che cade entro i limiti di sensibilità del metodo.

⁽¹⁾ Ber. d. d. ch. Ges. XXVIII, 3, pag. 3252.

⁽²⁾ Le pesate dei due tartrati non si poterono fare con maggior esattezza identiche, essendo essi molto igroscopici; fu tuttavia accertata l'inattività della soluzione della miscela finale.

⁽³⁾ t_a = temper. della soluzione contenuta nel recipiente alto; t_b = temper. del liquido nel recipiente posto in basso nel vero calorimetro; t = temper. finale della miscela, ottenuta per estrapolazione dalle temperature lette dopo avvenuta la mescolanza. Tutte le temperature riferite ad uno stesso termometro.

Questo risultato dimostra ancora che il racemato dimetilico in soluzione alcoolica diluita è praticamente scisso nei suoi due componenti.

Calore di soluzione molecolare del d-tartrato dimetilico ($m = 178$, temp. amb. 22,4):

d-tartrato metilico gr. 6,0310; alcool assol. gr. 364,2,

Equivalente del sistema = 196,0; abbass. term. $\Delta t = -0^{\circ},984$,

Calore di soluzione molecolare = -5.392 cal.

Calore di soluzione molecolare della miscela meccanica d- e l-tartrato dimetilico ($m = 178$; temp. amb. 20°,4):

d-tartrato metilico gr. 3,0774 }
l-tartrato metilico gr. 3,1210 } (¹); alcool assol. gr. 349,0,

Equivalente del sistema = 188,3; $\Delta t = -0^{\circ},998$.

Calore di soluzione molecolare della miscela = -5.396 cal.

Anche qui la differenza con la precedente determinazione è trascurabile, e dimostra l'assenza di un'azione reciproca tra i due componenti attivi alla diluzione sperimentata.

Calore di soluzione molecolare del racemato dimetilico ($m = 356$; temp. amb. 17°,5).

1) Racemato dimetilico gr. 6,0094; alcool assol. gr. 361,8.

Equivalente del sistema = 193,6; $\Delta t = -1^{\circ},100$,

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) = -12.613 cal.

2) (Temp. amb. 17°,7):

Racemato dimetilico gr. 6,0550; alcool ass. gr. 378,7.

Equivalente del sistema = 202,1; $\Delta t = -1^{\circ},037$,

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) = -12.320 cal

3) (Temp. amb. 19°,5):

Racemato dimetilico gr. 6,0040; alcool assol. gr. 351,6.

Equivalente del sistema = 186,05; $\Delta t = -1^{\circ},100$.

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) = -12.143 cal.

4) (Temper. amb 21°,0):

Racemato dimetilico gr. 6,0394; alcool assol. gr. 365,3.

Equivalente del sistema = 196,50; $\Delta t = -1^{\circ},064$.

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) = -12.323 cal.

Media di 4 determinazioni = -12.350 , da cui, sottraendo il calore di soluzione di 2 molecole di sostanza attiva ($2 \times 5.394 = 10.788$), si ottiene, per il *calore di formazione del racemato* (combinazione delle due molecole attive) il valore di $+1562$ piccole calorie.

I risultati sono dunque molto chiari e mostrano come ci si possa fare un'idea abbastanza esatta dell'affinità che unisce i componenti in una combinazione racemica.

(¹) Ved. nota a pagina 330.

Nella stessa guisa dev'esser possibile valutare l'entità di una eventuale reazione tra antipodi ottici costituenti, nelle condizioni ordinarie, sistemi liquidi (1). E ciò sarà oggetto di una prossima ricerca.

Chimica. — *Solubilità allo stato solido tra nitrati, solfati e carbonati ad alta temperatura* (2). Nota di M. AMADORI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (3).

Le ricerche termiche, che ho compiuto sulle coppie solfato-carbonato per i sali di litio, di sodio e di potassio, hanno mostrato un certo grado di isomorfismo tra solfati e carbonati, tanto che per i sali di sodio e di potassio si giunge ad una completa miscibilità allo stato solido per solidificazione di miscele fuse (4).

In questa Nota sono prese in considerazione le coppie che i detti solfati e carbonati formano con i corrispondenti nitrati i quali pure costituiscono i derivati ossigenati a massimo grado di valenza di un elemento appartenente a diverso gruppo del sistema periodico.

Anche i nitrati con i solfati e i carbonati presentano molte e considerevoli differenze, come fu notato tra i solfati e i carbonati, sia dal punto di vista chimico, sia da quello cristallografico: a queste, però, nelle coppie in questione s'aggiunge la diversa basicità degli acidi da cui i sali provengono.

Anche le ricerche termiche tra nitrati, solfati e carbonati non sono possibili che tra i sali alcalini, per la decomposizione che subiscono i nitrati o i carbonati di altri metalli per riscaldamento.

Pur limitando le ricerche ai sali alcalini, non fu possibile di compiere lo studio completo dei sistemi in questione: i nitrati di litio, di sodio e di potassio fondono bensì inalterati e si mantengono tali anche a temperature alquanto superiori al loro punto di fusione, specialmente se in miscele con altri sali, ma le temperature che per molte miscele si devono raggiungere per avere la fusione completa, sono così elevate da manifestarsi in grado troppo spinto la scomposizione.

Le esperienze con fusione completa della massa furono perciò limitate a quelle miscele per le quali la scomposizione non fu giudicata troppo forte; per altre miscele furono compiute alcune esperienze, mantenendo le miscele stesse a lungo a temperatura elevata senza raggiungere la fusione e la scomposizione, ma così da avere una massa pastosa semifluida e ottenere rapi-

(1) Mi pare degna di nota la constatazione occorsa durante queste ricerche, che i due tartrati attivi, i quali danno facilmente il fenomeno della sopraffusione, si lasciano facilmente cristallizzare per aggiunta di un cristallino dell'uno come dell'altro isomero attivo indifferentemente, ed anche per l'aggiunta di un cristallino del racemato.

(2) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

(3) Pervenuta all'Accademia il 23 settembre 1913.

(4) Questi Rendiconti, XXI, 2° sem., pag. 65.