

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

rispondono al composto, tipo vanthoffite, $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$. È inutile di ripetere qui ciò che su questo frequente tipo di composto si è detto nei lavori precedenti, per dimostrare la sua esistenza.

Lungo la LN le soluzioni solide si decompongono con separazione di quest'ultimo composto fino alla trasformazione di Na_2SO_4 .

Da quanto si è detto, si conclude che il diagramma risulta delle seguenti parti:

- a) Campo d'esistenza della fase liquida omogenea;
- b) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e CdSO_4 primario;
- c) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e soluzioni solide;
- d) campo d'equilibrio tra fase liquida omogenea e il composto $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- e) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- f) campo di contemporanea esistenza di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e CdSO_4 solidi;
- g) campo d'equilibrio tra soluz. solide c e il composto $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- h) campo di contemporanea esistenza delle modificazioni β di $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- i) campo d'equilibrio tra soluzioni solide c e $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- k) campo di contemporanea esistenza delle modificazioni β di $\text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di $\text{CdSO}_4 \cdot 3 \text{Na}_2\text{SO}_4$;
- l) campo di contemporanea esistenza della modificazione β di $3 \text{CdSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$ e di CdSO_4 ;
- m) campo di contemporanea esistenza dei composti e dei due componenti nelle modificazioni β .

Chimica-fisica. — *Sul calore di formazione dei composti organici di addizione.* III. *Racemati* (canfore e canforossime) ⁽¹⁾. Nota di B. L. VANZETTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN ⁽²⁾.

I risultati esposti nella Nota precedente ⁽³⁾ sui tartrati metilici, permettono di farsi un'idea sulla entità della reazione che porta alla formazione di composti racemici, là dove i racemi, come nel caso in questione, sono capaci di esistere alle condizioni ordinarie. Qui mi propongo di riferire su ulteriori ricerche eseguite sulle canfore e sulle loro ossime, il che ci offrirà il modo di porre a confronto due casi essenzialmente diversi, in quanto che, mentre per le canfore non è nota finora l'esistenza di un composto racemico

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di chimica generale della R. Università di Padova, diretto dal prof. G. Bruni.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 3 ottobre 1913.

⁽³⁾ Questi Rendiconti, vol. XXII, 2°, pag. 328, 1913.

ad alta, nè a bassa temperatura, per le canforossime ne è nota non solo l'esistenza, ma anche il limite superiore di essa (103°), come risulta dal già citato lavoro di Adriani (1).

Noi abbiamo dunque, seguendo lo stesso metodo, determinato anzitutto i calori di soluzione delle sostanze attive e dei prodotti inattivi, che ne risultano per l'unione degli isomeri ottici. Per le canforossime, che danno un vero racemo, abbiamo anche constatato l'assenza di reazione quando si uniscono soluzioni diluite delle due forme attive; vi aggiunti in fine lo studio degli equilibri, che si stabiliscono in soluzione alcoolica acquosa satura, in presenza di quantità variabili dei componenti allo stato solido.

CANFORE. — Tanto la *d*-canfora ordinaria (Laurinee) quanto la canfora levogira (dalla Matricaria; Schimmel) furono purificate per ripetute cristallizzazioni da miscela di acqua ed alcool, fino ad avere un identico punto di fusione, un aspetto perfettamente omogeneo, ed eguale e contrario potere rotatorio.

Calore di soluzione della d-canfora ($m = 152$; temp. amb. 19°,8):

d-canfora gr. 6,717; alcool assol. gr. 349,3.

Equivalentente del sistema = 189,4; $\Delta t = -0^{\circ},353$.

Calore di soluzione molecolare = -1513 cal.

Calore di soluzione della l-canfora ($m = 152$; temp. amb. 19°,8):

l-canfora gr. 6,717; alcool assol. gr. 349,5.

Equivalentente del sistema = 189,2; $\Delta t = -0^{\circ},357$.

Calore di soluzione molecolare = -1528 cal.

Calore di soluzione della miscela inattiva, ottenuta ricristallizzando insieme da etere di petrolio le due canfore, prese in quantità eguale (temp. amb. 20°,2):

d-canfora gr. 3,3585 }
l-canfora gr. 3,3585 } ; alcool assol. gr. 349,2.

Equivalentente del sistema = 189,0; $\Delta t = -0^{\circ},356$.

Calore di soluzione molecolare della miscela = -1523 cal.

Calore di soluzione della miscela inattiva, ottenuta fondendo insieme le due canfore in eguale quantità e lasciando ricristallizzare (temp. amb. 20°,0):

d-canfora gr. 3,3585 }
l-canfora gr. 3,3585 } ; alcool assol. gr. 349,7.

Equivalentente del sistema = 189,4; $\Delta t = -0^{\circ},364$.

Calore di soluzione molecolare della miscela = -1560 cal.

(1) Zeitschr. f. phys. Chem., 33, pag. 469, (1900).

La differenza tra il calore di soluzione delle forme attive e il calore di soluzione del conglomerato inattivo, che ne risulta, si mostra dunque assai piccola e tale da potersi far rientrare nei limiti degli errori di sperimento; ciò serve ad avvalorare la supposizione che un composto racemico vero e proprio per le canfore non esista neanche a temperatura ordinaria. Ed invero, se una unione esistesse tra i due isomeri, essa dovrebb'essere estremamente debole, se in tal guisa essa non è apprezzabile.

A complemento di ciò ed al fine di stabilire la eventuale esistenza di cristalli misti nella miscela delle due canfore, fu studiato al polarimetro l'equilibrio che si stabilisce nelle soluzioni alcoolico-acquose sature, in presenza delle due fasi attive solide, in proporzione variabile. Come risulta dal riassunto sottoriportato, si osserva che, quando al corpo di fondo, contenente i due stereoisomeri, si aggiungono quantità crescenti di uno di essi e si agita ogni volta a lungo in termostato sino a completo equilibrio, l'attività ottica della fase liquida decantata aumenta pure costantemente, il che indica la esistenza di una curva continua di solubilità corrispondente ad una successione di equilibri bivarianti. Data la difficoltà di eseguire esatte determinazioni di concentrazione, per soluzioni di sostanze a tensione di vapore rilevante come sono le canfore, mi sono limitato alla determinazione del potere rotatorio delle stesse soluzioni, dopo raggiunto l'equilibrio a temperatura fissa (19°). Il solvente adoperato consisteva in una miscela a volumi eguali di alcool assoluto ed acqua distillata; in 100 cc. di questa miscela si disciolgono, a temperatura ordinaria, circa 7 grammi di miscela a quantità eguali. Si procedette in modo da aver sempre presenti in fase solida entrambi i componenti:

Quant. delle due canfore adoperate con 100 cc. di solvente		α osservato (tubo di 20 cm.).
<i>d</i>	<i>l</i>	
5	5	0°,0
10	5	+ 1,20
15	5	+ 1,55
20	5	+ 1,84
25	5	+ 2,45
30	5	+ 2,85
35	5	+ 3,15

Errore massimo $\pm 0^{\circ},15$, come risulta da alcune determinazioni eseguite su uno stesso sistema.

Per maggior sicurezza, l'esperienza fu eseguita anche facendo variare le quantità dell'isomero levogiro di fronte a quello destrogiro. Con questa determinazione si viene ad escludere che la deviazione possa esser causata da una qualche sostanza estranea, la cui presenza sfuggisse agli altri metodi analitici.

Il risultato è uguale:

Quant. delle due canfore adoperate con 100 cc. di solvente		α osservato (tubo di 20 cm).
<i>l</i>	<i>d</i>	
5	5	0°,0
10	5	— 1,10
15	5	— 1,50
20	5	— 1,90
25	5	— 2,45

L'aumento del potere rotatorio della soluzione è dunque, nei due casi, certo: e precisamente ad ogni nuova aggiunta dell'isomero attivo si stabilisce un nuovo equilibrio, ciò che non potrebbe aver luogo se i due componenti attivi non si unissero in un modo, o nell'altro, dando luogo ad una nuova fase solida di natura speciale — e quindi di solubilità diversa dai componenti — e sottraendo così alla soluzione quello dei due componenti che ha segno opposto all'isomero aggiunto in eccesso. Restava da decidere se questa nuova fase dovesse considerarsi come un composto di natura racemica, o non piuttosto come una *soluzione solida* (fase a composizione variabile). Ma poichè l'andamento del potere rotatorio della fase liquida, entro i limiti a bastanza estesi dell'esperienza, è continuo e non si raggiunge un massimo, come avviene per sostanze che formano un vero racemo (vedi appresso per le canforossime), ci si può ritenere autorizzati ad ammettere per la miscela di canfore cristalline l'esistenza della soluzione solida a temperatura ordinaria. Si tratterebbe cioè di un caso di pseudoracemia.

Nè più dirsi che ciò sia in contraddizione con i dati termochimici, in quanto che non è sempre condizione necessaria alla formazione della soluzione solida un rilevante effetto termico.

CANFOROSSIME. — La canforossima levogira, dalla *d*-canfora, fu ricristallizzata da ligroina e da alcool acquoso. La canforossima destrogira della *l*-canfora fu preparata seguendo la comoda prescrizione di Angeli e Rimini (¹), che fornisce con la massima facilità e rapidità il miglior rendimento. Anche essa fu ricristallizzata da etere di petrolio e da miscela alcoolico-acquosa al fine di sbarazzarla dalle piccole quantità di canfora rimasta, che ne deprimono alquanto il potere rotatorio. La miscela delle due canforossime così ottenute non presentava in soluzione il più piccolo potere rotatorio. Il punto di fusione di entrambe era a 118°,2 (n. c.).

(¹) Gazz. chim. it., XXVI, 2°, pag. 35 (1896).

Miscelanza in soluzione alcoolica diluita (temp. amb. 20°,0):

d-canforossima gr. 3,5525 in alcool assol. gr. 174,

l-canforossima gr. 3,5525 in alcool assol. gr. 174.

$t_a = 2^{\circ},036$

$t_b = 1^{\circ},730$

$t = 1^{\circ},896$;

da cui si ottiene:

$$Q = + 3,98 \text{ cal.},$$

quantità trascurabile; il che indica assenza di reazione tra i due componenti in soluzione diluita (come per i tartrati metilici).

Calore di soluzione molecolare della canforossima dalla d-canfora ($m = 167$; temp. amb. 20°,0):

1) Canforossima gr. 6,7700; alcool assol. gr. 348,2.

Equivalente del sistema = 188,3; $\Delta t = - 0^{\circ},650$.

Calore di soluzione della canforossima levogira = $- 3019$ cal.

2) Canforossima gr. 6,7720; alcool assol. gr. 349,2.

Equivalente del sistema 189,3; $\Delta t = 0^{\circ},650$.

Calore di soluzione della canforossima levogira = $- 3034$ cal.

Calore di soluzione molecolare della canforossima dalla l-canfora ($m = 167$; temp. amb. = 20°,2):

Canforossima gr. 6,7720; alcool assol. gr. 349,6.

Equivalente del sistema = 189,2; $\Delta t = - 0^{\circ},654$.

Calore di soluzione della canforossima destrogira = $- 3051$ cal.

Calore di soluzione della miscela delle due canforossime (temperatura amb. 20°,0):

1) *d*-canforossima gr. 3,5525) alcool assol. gr. 348,0,
l-canforossima gr. 3,5525)

Equivalente del sistema = 188,7; $\Delta t = - 0^{\circ},677$.

Calore di soluzione della miscela = $- 3030$ cal.

2) *d*-canforossima gr. 3,3860) alcool assol. gr. 349,0,
l-canforossima gr. 3,3860)

Equivalente del sistema 189,1; $\Delta t = - 0^{\circ},650$.

Calore molecolare di soluzione = $- 3075$ cal.

La media delle cinque determinazioni dà un valore di 3042 cal.

Calore di soluzione della canforossima racemica ($m = 334$; cristallizzata da ligroina in grossi cristalli trasparenti, molto bene formati; temp. amb. 20°,0):

r-canforossima gr. 6,7050; alcool assol. gr. 349,2.

Equivalente del sistema 188,4; $\Delta t = - 0^{\circ},736$.

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) = $- 6907$ cal.

Se da questo valore si sottrae il calore di soluzione delle due molecole componenti ($2 \times 3042 = 6084$), si ottiene un valore di 823 cal. circa, che rappresenta il *calore di combinazione delle due molecole attive*, per la formazione esoterma del composto racemico.

Ho eseguito inoltre una determinazione del calore di soluzione del racemo dopo averlo portato a temperature superiori al punto di fusione e raffreddando bruscamente la massa fusa, per provocarne una rapida cristallizzazione. Come fu detto sopra, le esperienze di Adriani fissano, mediante l'analisi termica, come limite massimo di esistenza della canforossima racemica la temperatura di 103° ; era quindi da prevedersi che, raffreddando rapidamente la massa fusa, si potesse impedire almeno parzialmente, per un processo di tempera, la ricombinazione dei componenti, così da ottenere un conglomerato solido diverso dalla vera canforossima racemica. Una misura diretta ed immediata del calore di soluzione molecolare di questo prodotto diede il seguente risultato:

Massa cristallina temperata gr. 6,7422; alcool assol. gr. 350,0 (temp. amb. $22^\circ,0$).

Equivalenti del sistema 189,5; $\Delta t = -0^\circ,693$.

Calore di soluzione molecolare (riferito al racemo) = -6512 cal.

La differenza tra questo valore e quello ottenuto con la canforossima racema è di -395 cal., anziché di -823 cal.; la interpretazione più plausibile, che questa diversità suggerisce, sarebbe che una metà circa del prodotto, scisso ad elevata temperatura, abbia potuto ricombinarsi durante il raffreddamento della massa. È poi verosimile che dopo un certo tempo — e, meglio, per azione di un leggero riscaldamento — la massa solida si trasformi più o meno rapidamente nel composto racemico, per combinazione completa dei due isomeri.

Come per le canfore, così anche per le canforossime ho seguito nel termostato gli equilibri che si stabiliscono in soluzione acquoso-alcoolica, in presenza di quantità variabili delle due fasi solide attive. Dal seguente specchietto risulta subito nettamente che il limite di massima concentrazione del componente attivo, successivamente addizionato, si raggiunge rapidamente; conseguenza necessaria, questa, della formazione del composto racemico. Qui ci troviamo dunque nel caso rappresentato da una curva di solubilità discontinua, che presenta un massimo corrispondente alla composizione racemica della fase solida, e due eutectici in posizione simmetrica coesistenti con le soluzioni di eguale ed opposto potere rotatorio ⁽¹⁾.

Come solvente si adoperò una miscela di acqua ed alcool assol. (60 : 40 cc.); in 100 cc. di tale solvente si disciolgono circa 7 grammi di canforossima

⁽¹⁾ Ved. Roozeboom, Ber. d. d. chem. Ges., XXXIII, pag. 537 (1900), e Bruni, Gazz. chim. it. XXX, 1°, pag. 35 (1900).

racemica. Questo corpo dà, in tale solvente, più facilmente soluzioni soprassature, che non le canfore. L'equilibrio si raggiunge quindi più lentamente; ma è poi più stabile alle oscillazioni di temperatura, ciò che permette maggior esattezza nelle determinazioni polarimetriche.

Quant. delle due canforosime adoperate con 100 cc. di solvente		α osservato (tubo di 20 cm.).
5	5	0°,0
10	5	+ 3,10
15	5	+ 4,49
20	5	+ 4,49
25	5	+ 4,49

CONCLUSIONE.

Da quanto fu sopra esposto risulta che la determinazione di confronto del calore di soluzione (in soluzione diluita) di antipodi ottici e delle loro miscele inattive, oltre a dare un'idea dell'affinità che lega, nei racemi, i due componenti attivi, può anche aggiungere un criterio sulla esistenza, o meno, del composto racemico allo stato solido, o liquido, specialmente quando a queste determinazioni si associ lo studio degli equilibri che si stabiliscono in soluzione satura in un dato solvente, essendo presenti tutte le fasi solide relative, che possono coesistere.

Matematica. — *Sulle corrispondenze algebriche fra i punti di una curva algebrica.* Nota I di CARLO ROSATI, presentata dal Corrispondente G. CASTELNUOVO (1).

Nel presente lavoro (Note I e II), applicando il classico risultato di Hurwitz (2) sulla base del sistema di corrispondenze fra i punti di una curva algebrica, si stabilisce una rappresentazione delle medesime sui punti razionali di uno spazio lineare, e si danno alcune interpretazioni di certi legami che possono sussistere fra le corrispondenze stesse.

§ 1.

1. Date due curve C_1, C_2 , di generi p_1, p_2 , distinte o sovrapposte, una stessa lettera indicherà tanto una corrispondenza fra i loro punti, quanto la curva che la rappresenta sulla superficie F , con due fasci unisecantisi $\{K_x\}, \{K_y\}$,

(1) Pervenuta all'Accademia il 17 ottobre 1913.

(2) Hurwitz, *Ueber algebraische Correspondenzen und das verallgemeinerte Correspondenzprincip.* Math. Annalen, Bd. 28 (1886).