

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXIII.

1916

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXV.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1916

Zoologia. — *Di una nuova specie di cefalopodo Galitenthis Santii*. Nota di SILVIA MORTARA, presentata dal Socio BATTISTA GRASSI.

Mineralogia. — *La ciclopite di Santa Maria la Scala (presso Acireale)*. Nota di S. DI FRANCO, pres. dal Corrisp. G. DI STEFANO.

Le due Note precedenti saranno pubblicate in un prossimo fascicolo.

Chimica. — *Azione delle ureidi sull'etere diazoacetico* (1). Nota III di G. CALCAGNI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Le ureidi, amidi degli acidi organici e dell'urea, si comportano come acidi, pur non avendo il gruppo caratteristico degli acidi; anzi alcune di esse sono acidi forti (per es. l'acido dialurico, l'allossana, l'acido parabanico, ecc.). Questo comportamento si è spiegato ammettendo che possano reagire sotto la forma tautomera enolica; in questo caso sarebbero presenti nella molecola ossidrili con funzione acida. È inoltre noto che queste ureidi sono capaci di formare sali.

Naturalmente si deve ammettere che in soluzione acquosa formino ioni H⁺. Per constatare la presenza di questi ioni in dette soluzioni e per avere un'idea approssimativa della loro concentrazione, si è creduto opportuno di misurare la velocità di decomposizione dell'etere diazoacetico adoperando come catalizzatori soluzioni titolate di queste sostanze; di cui sono state anche misurate le conducibilità elettriche per avere una prova della loro purezza. La difficoltà più grave è stata quella di avere queste sostanze, e di averle pure; perciò ho potuto sottoporre all'esame soltanto l'acido parabanico, l'allossana, l'allossantina, l'acido urico, la teobromina e la caffeina.

Ho voluto poi esaminare in modo speciale il comportamento dell'acido urico della teobromina e della caffeina per vedere se la loro azione andasse diminuendo col diminuire del numero degli atomi d'idrogeno ionizzabili. Ma, per la molto limitata e diversa solubilità delle tre sostanze suddette, ho potuto trarre dalle esperienze solo un risultato qualitativo.

La velocità di decomposizione dell'etere diazo sotto l'azione dell'acido urico era estremamente piccola; ma questa azione così poco intensa era dovuta alla diluizione troppo spinta della sostanza, di cui una molecola era

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico del R. Istituto tecnico di Asti.

disciolta in 500 litri. Ancora più lenta era l'azione della teobromina, della quale si potette preparare una soluzione di una molecola in 200 litri; nessuna azione aveva la caffeina, di cui si adoperò una soluzione di una molecola in 20 litri. Aumentando la concentrazione delle sostanze, sarebbe dovuta aumentare l'azione catalizzatrice; invece questa è andata diminuendo.

Le esperienze con queste sostanze, non solo furono fatte aggiungendo, come al solito, a 8 cm³ di soluzione acquosa di etere diazoacetico 2 cm³ della soluzione del catalizzatore, ma anche aggiungendo, all'opposto, a parecchi cm³ di questa 2 o 3 cm³ di una soluzione concentrata di etere diazo; ciò fu fatto per evitare ulteriore diluizione del catalizzatore. Il risultato fu sempre identico: esso venne anche confermato dalle conducibilità elettriche delle stesse soluzioni.

Le sostanze poco solubili furono purificate con ripetuto lavaggio con acqua per conducibilità; quelle solubili, invece, furono ricristallizzate.

L'acqua adoperata aveva la conducibilità $1,1 \times 10^{-6}$.

La preparazione della soluzione dell'etere diazo e tutte le altre norme sperimentali erano identiche a quelle esposte nei precedenti lavori. I volumi di azoto furono ridotti alla temperatura di 25° e alla pressione di 760 mm.; le costanti furono calcolate nel modo solito; i valori di queste per ciascuna sostanza sono stati trovati coincidenti in più esperienze. In essi non sono state introdotte correzioni, non essendovene alcun bisogno; si è però fatta sempre la prova in bianco.

I risultati sono esposti nelle seguenti tabelle:

TABELLA I.

Catalizzatore soluz. $\frac{\text{mol}}{20}$ di allossana; cm^3 di miscela = 10; $a = 20,86$

Tempo in minuti	$a - x$ cm^3 di N	$K = \frac{1}{0,4343t} \lg \frac{a}{a-x}$
0'	20,86	—
3	19,32	0,02556
5	17,79	0,03184
7	16,51	0,03344
8	15,90	0,03393
9	15,24	0,03488
11	14,21	0,03490
12	13,65	0,0354
13	13,19	0,03526
14	12,68	0,03556
19	10,64	0,03543
21	9,87	0,03563
24	8,90	0,03549
27	7,98	0,03559
29	7,41	0,03569
35	5,93	0,03594
MEDIA		0,03542

TABELLA II.

Catalizzatore soluz. $\frac{\text{mol}}{1000}$ di allossana; cm^3 di miscela = 10; $a = 16,96$

Tempo in minuti	$a - x$ cm^3 di N	$K = \frac{1}{0,4343t} \lg \frac{a}{a-x}$
0'	16,96	—
35	16,39	0,0009770
290	14,63	0,0007038
530	12,20	0,0006216
660	11,34	0,0006099
1390	7,13	0,0006234
2090	4,26	0,0006610
2755	2,83	0,0006499
3085	2,03	0,0006881
3345	1,70	0,0006877
MEDIA		0,0006331

TABELLA III.

Catalizzatore soluz. $\frac{\text{mol}}{20}$ di acido parabanico; cm^3 di miscela = 10; $a = 41,16$.

Tempo in minuti	$a - x$ cm^3 di N	$K = \frac{1}{0,4343t} \lg \frac{a}{a-x}$	Tempo in minuti	$a - x$ cm^3 di N	$K = \frac{1}{0,4343t} \lg \frac{a}{a-x}$
0	41,16	—	19'	19,11	0,04038
1'	40,13	0,02535	20	18,35	0,04039
2	38,50	0,03341	22	16,97	0,04028
3	36,76	0,03768	24	15,64	0,04032
4	35,33	0,03819	26	14,46	0,04023
5	33,74	0,03976	28	13,39	0,04011
6	32,46	0,03958	30	12,36	0,04010
7	31,13	0,03990	33	10,98	0,04004
8	29,80	0,04037	36	9,75	0,04001
9	28,57	0,04057	39	8,63	0,04006
10	27,45	0,04051	43	7,40	0,03990
11	26,38	0,04044	47	6,28	0,04000
12	25,30	0,04065	50	5,51	0,04022
13	24,33	0,04044	55	4,49	0,04028
14	23,36	0,04046	60	3,62	0,04052
15	22,44	0,04044	65	2,91	0,04076
17	20,70	0,04043			

MEDIA 0,04025

Le concentrazioni degli H^+ -ioni dedotte dalle costanti sono:

allossana	$K = 0,03542$	$C_{\text{H}^+} = 0,000920$
allossantina	$K = 0,0006331$	$C_{\text{H}^+} = 0,00001644$
ac. parabanico	$K = 0,04025$	$C_{\text{H}^+} = 0,001045$

Pur ammettendo che non vi sia proporzionalità tra K e C_{H^+} , questi numeri ci danno un'idea approssimativa del valore di C_{H^+} .

Come è evidente dalla seguente tabella delle conducibilità specifiche, in cui ν è uguale alla diluizione di partenza, la conducibilità della caffeina è molto bassa: essa coincide quasi con quella dell'acqua pura, non ostante che la sua soluzione contenga una grammo-molecola in 20 litri. La conducibilità della teobromina, la cui soluzione è dieci volte più diluita, è molto più forte; e quella dell'acido urico è ancora più forte pur avendo la concentrazione di 1 molecola in 500 litri. Questo comportamento della conducibilità è perfettamente corrispondente a ciò che si può prevedere dalle loro

Conducibilità elettriche specifiche a 25°.

	$v=1$	2	4	8	16	μ_{∞}	$K = \frac{\mu_v^2}{\mu_{\infty}(\mu_{\infty} - \mu_v)} V$
Allossana $\frac{\text{mol}}{20 l}$	0,0007763	0,0004160	0,0002119	0,0001060	—	376	$1,27 \times 10^{-5}$ ($\nu=160$)
Allossantina $\frac{\text{mol}}{1000 l}$	0,00005328	0,00002766	—	—	—	368	$1,13 \times 10^{-5}$ ($\nu=2000$)
Ac. parabanico $\frac{\text{mol}}{20 l}$	0,002067	0,001120	0,0005983	0,0003213	0,0001722	—	—
Ac. urico $\frac{\text{mol}}{500 l}$	0,00002325	0,00001223	—	—	—	373	$1,13 \times 10^{-6}$ ($\nu=1000$)
Teobromina $\frac{\text{mol}}{200 l}$	0,000005397	—	—	—	—	369	$4,27 \times 10^{-8}$ ($\nu=200$)
Caffeina $\frac{\text{mol}}{20 l}$	0,000002321	—	—	—	—	368	$7,90 \times 10^{-10}$ ($\nu=20$)

formole di costituzione: la caffeina non ha nella molecola, tra i carbonili, alcun atomo d'idrogeno libero, il quale possa passare sotto forma di ione; la teobromina invece ha un atomo d'idrogeno ionizzabile tra due CO; e l'acido urico ha nella molecola 3 carbonili e 4 atomi d'idrogeno non sostituito. L'acido urico viene indicato come un acido bibasico debole.

Dai valori delle conducibilità non è stato sottratto quello dell'acqua.

Le conducibilità molecolari calcolate da quelle specifiche sono quasi coincidenti con quelle ottenute per le stesse sostanze da Tuesbach⁽¹⁾. Anche le costanti di dissociazione dimostrano una sufficiente coincidenza: Wood⁽²⁾ trovò (per l'allossana) $K = 2,3 \times 10^{-7}$; per l'acido parabanico, $K = 7,5 \times 10^{-7}$; per la teobromina, $K = 1,1 \times 10^{-10}$; e per la caffeina, $K < 1 \times 10^{-14}$ a 25° e $K = 4,0 \times 10^{-14}$ a 40°. His e Paul⁽³⁾, per l'acido urico, trovarono $1,5 \times 10^{-6}$; Paul⁽⁴⁾, per la teobromina, $1,3 \times 10^{-8}$.

La velocità della reazione che si svolge tra l'etere diazo e l'allossana è notevole; a 8 cm³ di soluzione di etere si aggiunsero 2 cm³ di soluzione del catalizzatore, la cui concentrazione era di 1 molecola in 20 litri, e perciò venne diluita cinque volte $\frac{\text{mol.}}{100}$. La reazione si compiva in circa 100 minuti,

(1) Z. f. phys. Ch., 16, 709.

(2) Journ. chem. Soc., 83, 568; 89, 1831, 1839.

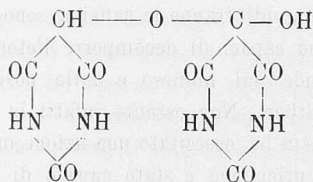
(3) Z. f. phys. Ch., 31, 1.

(4) Arch. Pharm., 239, 48.

perchè la quantità di azoto ottenuta dopo questo tempo non variava fino al giorno successivo.

La costante cresce in principio e dopo 8 minuti circa, assume un valore che conserva quasi fino alla fine: il suo valore è piuttosto alto e corrisponde al comportamento della sostanza. L'allossana nei comuni trattati di chimica, si indica come un acido forte; essa forma sali con gli alcali e le terre alcaline, che prendono il nome di allossanati; questi allossanati però sono sali dell'acido mesossalurico allossanico: $\text{CO} < \begin{matrix} \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2 \text{H} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$.

La reazione tra l'allossantina e l'etere diazo si è svolta in un tempo notevolmente lungo, in circa quattro giorni. Questa lentezza credo sia dovuta alla forte diluizione della soluzione; infatti si sono adoperati 2 cm³ di questa e 8 di etere. La soluzione, che conteneva soltanto 1 mol. di sostanza in 1000 litri di acqua, per la sua limitata solubilità, è così divenuta cinque volte meno concentrata (1 mol. in 5000 litri). Tuttavia la reazione si è svolta fino in fondo; e la costante di velocità, dopo un certo tempo, ha raggiunto un valore che ha approssimativamente conservato fino alla fine; esso è naturalmente molto basso per la piccolissima concentrazione degli ioni H⁺. L'allossantina possiede nella molecola un ossidrile:



e atomi d'idrogeno tra carbonili, perciò deve avere una funzione acida e la capacità, inerente a questa funzione, di dare H⁺. Le sue soluzioni infatti arrossano la tintura di tornasole.

Nella costante, come già si è detto, non sono state introdotte correzioni, pur avendo fatta la prova in bianco; essa parte da un valore più alto, e in sul principio va abbassandosi, verso la fine cresce di nuovo.

L'acido parabanico decompone l'etere con una velocità maggiore che non la allossana; in 90 minuti circa decompone una quantità di etere che dà cm³ 41,16 di azoto. La costante di velocità cresce in principio e, dopo 4 o 5 minuti, assume il suo valore che conserva quasi fino alla fine. La reazione si svolge con tale regolarità che, nell'esperienza riportata nella tabella, si sono potute fare ventotto determinazioni con risultati abbastanza coincidenti. Il valore medio è poco più alto di quello dell'allossana; infatti le due sostanze non sono molto diverse, poichè l'una è un'ossalilurea e l'altra una mesossalilurea. Inoltre le concentrazioni delle loro soluzioni sono identiche: 1 molecola.

in 20 litri. Anche per l'acido parabanico si sono presi 2 cm³ di catalizzatore e 8 di etere.

L'acido parabanico è descritto come un acido che in soluzione acquosa arrossa la carta di tornasole e dà sali con i metalli sostituendo uno o tutti e due gli atomi d'idrogeno; all'ebollizione decompone i carbonati trasformandoli però in ossalurati; col nitrato d'argento dà il sale $C_3Ag_2N_2O_3$.

Il prodotto adoperato è stato preparato in laboratorio per azione a caldo dell'acido nitrico sull'acido urico. Si svolgevano abbondanti vapori rossi con grande effervescenza: compiutasi questa reazione, si è svaporata la soluzione, che per raffreddamento si è rappresa in una massa cristallina. Questa è stata cristallizzata più volte e frazionatamente dall'acqua per purificarla; la cristallizzazione frazionata credo sia necessaria per allontanare l'acido ossalico che contemporaneamente si forma.

I risultati ottenuti con l'acido urico, la teobromina e la caffeina sono già stati esposti; non ostante che sia stato impossibile di misurare la velocità della loro azione sull'etere diazoacetico, tuttavia si è potuto concludere che, se le concentrazioni delle due prime sostanze fossero state un poco più notevoli, si sarebbe potuta determinare anche per esse una costante, il valore della quale sarebbe stato senza dubbio più alto per l'acido urico e più basso per la teobromina.

Concludendo, queste ureidi, tranne la caffeina, sono pseudo-acidi che danno ioni-idrogeno, poichè sono capaci di decomporre l'etere diazoacetico. La loro forza naturalmente dipende dal numero e dalla posizione dei carbonili e degli atomi d'idrogeno liberi. Non ostante infatti la molto limitata solubilità dell'allossantina, questa ha esercitato una azione misurabile catalizzatrice sull'etere, mentre l'acido urico non è stato capace di farlo; le conducibilità elettriche molecolari sono maggiori quelle dell'allossantina che non quelle dell'acido urico per la stessa concentrazione, come si può dedurre dalla tabella delle conducibilità specifiche; questa diversità di comportamento dimostra che l'allossantina è capace di fornire maggior quantità di ioni idrogeno che non l'acido urico. Questo ha soltanto tre carbonili nella molecola; quella invece ne ha sei e un ossidrilico: quindi deve avere un maggior grado di dissociazione.

L'acido parabanico e l'allossana hanno quasi la stessa forza: il primo, in realtà, decompone l'etere diazo più rapidamente e ha una conducibilità un po' più alta che non l'allossana, non ostante che questa contenga un carbonile di più. Ma credo che questa circostanza debba influire poco, poichè la costituzione e il numero di atomi di idrogeno sono identici in entrambe.

Avrei sottoposto all'esame altre sostanze di questo stesso gruppo; ma non ho potuto farlo per i limitati mezzi del laboratorio; in ogni modo il comportamento di esse deve essere analogo a quello delle qui esaminate.