

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCCXIV.

1917

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXVI.

1° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1917

Fisica-chimica. — *Sul potere rotatorio dei tartrati di amine sostituite* (1). Nota di LUIGI CASALE, presentata dal Corrisp. ARNALDO PIUTTI.

A. Kannonikow (2) in uno studio sul potere rotatorio specifico dell'acido tartarico e dei suoi sali trovò che i tartrati di basi organiche deboli, come l'anilina, l'*o*- e *p*-toluidina, la chinolina, ecc., hanno in soluzione acquosa lo stesso potere rotatorio specifico dell'acido tartarico libero e concluse che questi sali in soluzione acquosa sono completamente idrolizzati.

Più recentemente J. Minguin e H. Wohlgemuth (3) studiarono i tartrati di amine grasse ed aromatiche in soluzione per mezzo del potere rotatorio. Essi, per vedere se i tartrati di queste basi sono dissociati, esaminavano soluzioni acquoso-alcooliche equimolecolari di acido tartarico in presenza di quantità crescenti di amine. Per le basi alifatiche il potere rotatorio raggiungeva un massimo quando in presenza di una molecola di acido si trovavano due molecole di amina, nè più aumentava per ulteriore aggiunta di questa. Ciò avrebbe provato che i tartrati neutri di queste basi non sono idrolizzati. Per le amine aromatiche il potere rotatorio cresceva gradualmente a partire dal sale acido col crescere della base fino ad otto e più molecole di questa per una di acido. E, poichè agli autori non riuscì di preparare tartrati neutri di queste amine, essi conclusero che il sale acido formantesi per la unione di una molecola di acido tartarico con una molecola di amina aromatica è notevolmente idrolizzato e che l'aggiunta di ulteriori quantità di base rende sempre minore la dissociazione idrolitica fino ad annullarsi.

Le affermazioni di Kannonikow e quelle di Minguin e Wohlgemuth relative alla idrolisi dei tartrati non sono in accordo coi risultati da me ottenuti nello studio di questi sali.

I lavori di Landolt (4) e di Oudemans (5) hanno stabilito che per i sali in soluzione diluita anche il potere rotatorio è una proprietà addittiva, e la legge si può esprimere nella seguente forma: *sali contenenti lo stesso ione*

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica farmaceutica e tossicologica della R. Università di Napoli.

(2) J. russ.-chem. Gesellsch., 1890 [1], 369.

(3) C. r. 147, 998.

(4) B. VI. 1073.

(5) Beibl. IX. 635.

otticamente attivo devono, allo stato di completa dissociazione in soluzioni equivalenti, avere lo stesso potere rotatorio. È naturale che non seguiranno questa legge quei sali i quali in soluzione diluita si dissociano idroliticamente. In tal caso la diminuzione del numero degli ioni otticamente attivi per formare altrettante molecole attive indissociate provocherà una variazione nel potere rotatorio molecolare del composto in soluzione proporzionale alla differenza fra i poteri rotatori delle due specie molecolari attive ed alla quantità di sale idrolizzato. Nel caso dell'acido tartarico e dei tartrati questa differenza è notevole giacchè mentre l'acido, pochissimo dissociato, in soluzione diluita mostra una rotazione molecolare di $+ 22,5^\circ$, i tartrati acidi dei metalli alcalini nelle stesse condizioni hanno una rotazione di circa $+ 42^\circ$ ed i tartrati neutri di circa $+ 63^\circ$.

Partendo da sali puri io ho preparato soluzioni equimolecolari diluite di tartrati acidi di amine grasse ed aromatiche, ed ho constatato che il loro potere rotatorio molecolare è pressochè identico per tutti e precisamente è uguale a quello già osservato per i sali acidi dei metalli alcalini, pei quali non è ammissibile una dissociazione idrolitica. E così pure partendo da tartrati neutri anidri di amine grasse ed aromatiche ho preparato soluzioni equimolecolari di questi sali: ma i valori trovati in tal caso non sono più identici fra loro, giacchè, mentre i derivati delle amine alifatiche ruotano il piano della luce polarizzata come i tartrati neutri alcalini, i derivati delle amine aromatiche provocano una rotazione quasi sempre minore. Ciò è dovuto alla idrolisi di questi sali.

Si dimostra che la costante di equilibrio della dissociazione idrolitica può essere calcolata mediante le costanti di dissociazione elettrolitica delle sostanze reagenti; cioè nel nostro caso sarebbe la costante di idrolisi

$$K = \frac{C_{H_2O}}{C_{acido} C_{base}}$$

dove con C è indicata la costante di dissociazione elettrolitica. Questa costante ha per le amine grasse un valore medio di 1×10^{-2} , mentre per le amine aromatiche ha un valore medio di 1×10^{-10} ; vale a dire la costante di dissociazione idrolitica nei sali delle amine aromatiche dovrebbe essere in media 100.000.000 di volte più grande di quella dei sali corrispondenti delle amine grasse. Che poi questa minor rotazione sia veramente dovuta ad idrolisi del sale neutro si può dimostrare applicando a queste soluzioni la legge dell'equilibrio omogeneo. Infatti, ammettendo tale dissociazione, deve esistere fra le concentrazioni dei componenti il nostre sistema la relazione

$$\frac{[\text{sale acido}] \cdot [\text{base}]}{[\text{sale neutro}]} = \text{Costante};$$

dovrebbe quindi ad un aumento di concentrazione della base corrispondere un aumento di concentrazione del sale neutro e quindi un aumento di potere rotatorio. Ciò è appunto verificato (v. Tabella n. 1) per il sale neutro di anilina ed è pure dimostrato per i sali di *o*-*m*- e *p*-toluidina dai dati di Minguin e Wohlge-muth, da essi erroneamente interpretati.

Nella Tabella n. 1 sono raccolti i valori da me trovati per i sali delle amine e per l'acido tartarico libero in soluzioni contenenti un centesimo di grammo-molecola del composto in 100 cc. di soluzione alla temperatura di 15°, fatta eccezione per il tartrato acido di pseudocumidina la cui solubilità ha un valore inferiore. Le osservazioni furono fatte con un polarimetro Laurent, grande modello, impiegando un tubo lungo 5 decimetri.

TABELLA N. 1.

Composto	C	$[\alpha]_D^{15}$	$[M]$
Tartrato acido di anilina	2,43	+ 17,42°	+ 42,35°
" " <i>o</i> -toluidina	2,57	16,34	42,0
" " <i>m</i> -toluidina	2,57	16,47	42,35
" " <i>p</i> -toluidina	2,57	16,60	42,7
" " <i>p</i> -amidofenolo	2,59	16,2	42,0
" " <i>p</i> -anisidina	2,73	15,4	42,0
" " <i>p</i> fenetidina	2,87	14,75	42,4
" " chinolina	2,79	14,95	41,7
" " piridina	2,29	18,5	42,35
" " pseudocumidina	1,14	14,92	42,5
" " benzilamina	2,57	16,6	42,7
" " dietilamina	2,23	18,98	42,35
" " metilamina	1,81	23,4	42,35
" " ammonio	1,67	25,55	42,7
" neutro di anilina	3,36	17,1	57,5
" " "	3,36 + 0,93 di anilina	17,6	59,0
" " "	3,36 + 1,86 "	17,24	57,9
" " <i>o</i> -toluidina	3,64	15,6	56,7
" " <i>m</i> -toluidina	3,64	15,8	57,6
" " <i>p</i> -toluidina	3,64	15,85	57,7
" " chinolina	4,08	13,5	55,9
" " piridina	3,08	19,2	59,2
" " benzilamina	3,64	17,4	63,4
" " dietilamina	2,96	21,1	62,6
" " metilamina	2,12	29,7	63,1
" " ammonio	1,84	34,6	63,7
Acido tartarico	1,50	15,0	22,5

TABELLA N. 2.

Composto	C	$[\alpha]_D^{20}$	$[M]$
Tartrato acido di ammonio (Landolt)	1,712	+ 25,65°	+ 42,8°
" " litio "	7,998	27,43	42,8
" " sodio "	4,409	23,95	41,2
" " potassio "	0,615	22,61	42,5
" " tallio (Long)	1,000	12,02	42,5
" neutro di ammonio (Landolt)	9,433	34,26	63,0
" " litio "	8,305	35,84	58,1
" " sodio "	9,946	30,85	59,9
" " potassio "	11,597	28,48	64,4
" " Na NH ₄ "	9,690	32,65	61,7
" " K NH ₄ "	10,515	31,11	63,8
" " Na K (Long)	5,000	29,73	62,5

Nella Tabella n. 2 sono invece raccolti i valori dei poteri rotatori trovati da Landolt e da Long per i tartrati acidi e neutri dei metalli alcalini nelle condizioni indicate di temperatura e di concentrazione.

Si noti (Tabella n. 1) come, aumentando la concentrazione dell'anilina nella soluzione del tartrato neutro di questa base, il potere rotatorio dapprima cresce per poi diminuire senza tuttavia raggiungere il valore trovato per i sali neutri delle amine grasse. Questo è dovuto al fatto che l'aumento di concentrazione della base, mentre fa decrescere la dissociazione idrolitica, fa pure decrescere la dissociazione elettrolitica cosicchè, quando la prima è divenuta trascurabile, in soluzione esiste un sale neutro meno dissociato dei corrispondenti sali di amine alifatiche in soluzioni equimolecolari. In conseguenza della legge di Oudemans-Landolt verificata da Th. Thomsen per i tartrati (1) il sale neutro di anilina deve avere in tali condizioni un potere rotatorio molecolare alquanto minore e l'abbassamento deve accentuarsi per l'ulteriore aggiunta di base.

Dalla Tabella n. 1 si vede che, come aveva osservato il Kannonikow, i tartrati neutri di anilina, toluidina, chinolina hanno un potere rotatorio specifico vicino a quello dell'acido tartarico. Ad esempio, per il tartrato neutro di *o*-toluidina si è trovato $[\alpha]_D^{15} = + 15,6^\circ$, mentre per l'acido libero si era trovato $[\alpha]_D^{15} = + 15,0^\circ$. Ma se invece di riferire le rotazioni ottiche alle quantità in peso delle sostanze noi le riferiamo al numero delle molecole attive, considerando i poteri rotatori molecolari, noi troviamo rispettivamente i valori $[M]_D^{15} = + 56,7^\circ$ ed $[M]_D^{15} = + 22,5^\circ$. Cioè in soluzione acquosa la molecola di tartrato neutro di *o*-toluidina fa ruotare il piano della luce polarizzata più del doppio della molecola di acido tartarico. È dunque completamente infondata l'affermazione fatta da A. Kannonikow circa

(1) J. pr. Ch. [2] 35, 145.

la completa dissociazione idrolitica dei tartrati neutri delle basi deboli basandosi sulla uguaglianza dei loro poteri rotatori specifici col potere rotatorio specifico dell'acido tartarico. Egli non tenendo conto di lavori già pubblicati da Landolt (1873) e da Oudemans (1876-1885) aveva attribuito ai poteri rotatori specifici dei tartrati acidi e dei tartrati neutri quella costanza di valore che gli autori ora ricordati, avevano invece già riconosciuto ai poteri rotatori molecolari dei sali attivi. Ed era naturale che egli trovasse deviazioni dalla sua legge, specialmente nei sali delle basi aromatiche di alto peso molecolare.

L'applicazione della legge di Andeman-Landolt avrebbe pure evitato a Minguin e Wohlgemuth l'erronea deduzione circa la dissociazione idrolitica dei tartrati acidi delle basi deboli. Infatti, questi autori avrebbero constatato dai dati polarimetrici da loro stessi trovati che i poteri rotatori molecolari delle soluzioni dei tartrati acidi di anilina, di *m*- e *p*-toluidina erano identici ai poteri rotatori molecolari dei sali corrispondenti di propilamina, di butilamina, di dietilamina, di trietilamina, per i quali essi escludevano ogni dissociazione idrolitica. Ed avrebbero pure constatato che i poteri rotatori molecolari osservati per i tartrati delle amine aromatiche in presenza di un eccesso di base si avvicinavano al valore trovato per i sali neutri delle amine grasse.

Del resto i sali neutri delle amine aromatiche, contrariamente all'affermazione di Minguin e Wohlgemuth, si possono facilmente preparare dalle loro soluzioni acquose contenenti un eccesso di base. Questi tartrati già prima ottenuti e studiati, furono di recente descritti da Th. Percy Hilditch⁽¹⁾. Sono sostanze ben cristallizzate, incolore, aventi generalmente, a differenza dei sali acidi, acqua di cristallizzazione.

I valori dei poteri rotatori molecolari trovati per i sali soprascritti, permettono di concludere:

1° I tartrati acidi delle basi organiche in soluzione acquosa diluita, a temperatura ordinaria, posseggono un potere rotatorio molecolare identico a quello trovato per i tartrati acidi dei metalli alcalini; essi quindi non sono idrolizzati.

2° I tartrati neutri delle amine grasse, nelle stesse condizioni di temperatura e concentrazione, hanno un potere rotatorio molecolare uguale a quello trovato per i corrispondenti sali alcalini; essi pure non subiscono adunque dissociazione idrolitica.

3° I tartrati neutri delle amine aromatiche in condizioni identiche mostrano un potere rotatorio molecolare notevolmente inferiore a quello osservato per i sali corrispondenti delle amine grasse che cresce coll'aumentare della concentrazione della base nella soluzione; essi sono quindi parzialmente idrolizzati.

(¹) C. 1911, I, 114.