

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXC.

1893

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME II.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1893

secondo il Königs, questo numero non può mai superare cinque nè essere eguale a quattro, ed è rispettivamente eguale a cinque, tre e due nei casi 1°, 3° e 4°. In questi medesimi casi il numero delle costanti arbitrarie *essenzialmente distinte* contenute nei secondi membri delle (2), quando u e v si riguardino come costanti, è dunque eguale rispettivamente a quattro, tre ed uno e non può mai essere eguale a tre, nè maggiore di quattro.

« Il 5° caso da me considerato non rientra nel problema risolto dal Königs; mentre ha una speciale importanza dal punto di vista, nel quale io mi sono posto, poichè è il solo, in cui il sistema doppio di Liouville risulta determinato in termini finiti e la riduzione dell'elemento lineare proposto alla forma di Liouville dipende da semplici quadrature. Mi permetterò in fine di osservare come, avendo completamente risolto il problema propostomi, ho anche stabilite le equazioni, che caratterizzano gli elementi lineari corrispondenti ai casi 3° e 4° sotto forma assoluta cioè indipendente da ogni ipotesi sulla forma della loro espressione ».

Chimica Fisica. — *Sulla dissociazione elettrolitica in relazione col potere rotatorio ottico.* Nota di G. CARRARA presentata dal Corrispondente R. NASINI (1).

« Le relazioni esistenti fra il potere rotatorio e la dissociazione elettrolitica si possono, secondo W. Nernst, riassumere così: Sali che contengono un ione otticamente attivo debbono avere potere rotatorio uguale quando si trovano allo stato di completa dissociazione in soluzioni equivalenti (2).

« La teoria della dissociazione elettrolitica considerando le proprietà degli elettroliti in soluzione come principalmente additive troverebbe in ciò un valido appoggio. Difatti se veramente i sali aventi un ione otticamente attivo sono dissociati in soluzione, il loro potere rotatorio specifico dovrà essere proporzionale al numero di ioni liberi attivi e perciò al grado di dissociazione elettrolitica della soluzione. Si arriva così alla conseguenza, che si ammette essere confermata dall'esperienza; che i sali di uno stesso acido attivo aventi un ione comune attivo debbono avere lo stesso potere rotatorio quando si esaminino in soluzioni equimolecolari e che il grado di dissociazione elettrolitica sia uguale, come del resto è quasi sempre per i sali. Lo stesso è a dirsi per i sali formati da una base attiva con acidi diversi.

« I primi lavori che misero in evidenza una certa analogia nel compor-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto Chimico della R. Università di Padova.

(2) W. Nernst, *Theoretische Chemie* ecc. pag. 322.

tamento ottico dei sali di un acido attivo furono eseguiti molto prima che la teoria di Arrhenius fosse enunciata; essi debbonsi al Landolt (1).

« Egli esaminò il potere rotatorio di diversi tartrati in soluzioni tali che contenevano tutte per una molecola di sale 100 molecole d'acque e trovò che per i tartrati acidi di Li — NH₄ — Na — K si aveva un potere rotatorio molecolare M[α]_D, assai vicino in media a 42; per i tartrati neutri Li—NH₄ — Na—K numeri fra loro assai prossimi, in media circa 63, e questo tanto quando i due atomi di idrogeno acido erano sostituiti da due atomi di uno stesso elemento oppure da due atomi di elemento diverso.

« Landolt osservò che il potere rotatorio molecolare dei tartrati sta in rapporto semplice col potere rotatorio molecolare dell'acido tartrico che sarebbe 21.08 per soluzioni di concentrazione uguale a quella del sale; questo rapporto sarebbe di 1 a 2 per i tartrati acidi e 1 a 3 per i tartrati neutri. In tal modo si avrebbe avuto una verifica della legge dei multipli di Krecke.

« Il lavoro di Landolt nella parte che riguarda la legge dei multipli fu oggetto di una critica per parte di A. C. Oudemans (2): però le relazioni esistenti tra il potere rotatorio molecolare dei tartrati rimangono.

« Nel 1876 Oudemans (3) in uno studio molto importante sugli alcaloidi delle chine osservò che l'aggiunta di sempre maggiori quantità d'acido produce dapprima un leggero aumento nel potere rotatorio e poi una progressiva diminuzione. Questo fatto si avverava principalmente per acidi minerali forti, mentre per acidi organici si aveva un costante aumento nel potere rotatorio allorchè si aggiungevano sempre maggiori quantità d'acido.

« Per esempio tolgo dal lavoro di Oudemans i seguenti dati che si riferiscono alla cinchonidina:

MOLECOLE di acido per 1 Mol. d'Alcaloide	HCl	HNO ₃	HClO ₃	HClO ₄	CH ₂ O ₂	C ₂ H ₄ O ₂
2	— 174.4°	— 173.8°	— 182.3°	— 181.9'	— 157.0°	— 136.1°
3	175.6	177.5	183.4	183.0	163.7	146.6
4	175.1	175.5	181.6	182.1	170.2	151.1
6	174.1	173.5	180.4	180.2	174.6	—
7 $\frac{1}{2}$	—	—	—	—	—	162.1
8	171.6	—	—	179.1	175.6	—
9	—	171.5	179.1	—	—	—
10	—	—	—	—	175.5	165.2

(1) *Ueber Gesetzmässigkeiten bezüglich des molekularen Drehungsvermögen des Weinsäure und ihrer Salze.* Berl. Berichte VI, pag. 1073, anno 1873.

(2) *Berichte*, VI, pag. 1166, anno 1873.

(3) *Liebigs Annalen* CLXXXII, pag. 33, anno 1876.

• Egli cercò di spiegare questi fatti ammettendo che l'aggiunta di acido impedisse la dissociazione idrolitica e quindi si avessero quei massimi che sarebbe o proprii del sale. Inoltre cercò di spiegare il fatto che l'aggiunta di eccesso d'acido fa variare il potere rotatorio specifico dei sali di questi alcaloidi, ammettendo che l'acido agisca sull'acqua come una specie di disidratante, facendo così variare la concentrazione rispetto all'acqua stessa; ovvero supponendo che il potere rotatorio degli alcaloidi sia, come spesso è, diverso in diversi solventi.

• Io credo che questi fatti si accorderebbero benissimo con la teoria della dissociazione elettrolitica; difatti se si pensa, che con l'aggiunta di acidi forti, perciò dissociati in soluzione, ai loro sali alcaloidici non si fa altro che mettere questi sali in presenza di uno dei prodotti della loro dissociazione elettrolitica, è ben naturale che la dissociazione elettrolitica del sale ne resti ostacolata; così gli ioni liberi essendo in numero minore si ha una sensibile diminuzione del potere rotatorio.

• Sarebbe difficilmente spiegabile l'aumento nel potere rotatorio prodotto dagli acidi organici; però è probabile che qui il fenomeno dipenda dalla diversità del solvente.

• Nel 1883 A. C. Oudemans ⁽¹⁾ continuando lo studio dei sali di chinamina, conchinamina, chinina, chinidina, cinconina, cinconidina con acidi organici e inorganici osservò che il potere rotatorio specifico in soluzione acquosa dei sali neutri delle basi monoacide è uguale per ogni sale e indipendente dai caratteri chimici dell'acido; si ha solo una piccola differenza dovuta, secondo Oudemans, all'azione dissociante dell'acqua.

• Tikoeiner ⁽²⁾ studiò il comportamento dei sali di brucina, stricnina, morfina, codeina, arrivando agli stessi risultati di Oudemans.

• Nel 1885 ⁽²⁾ Oudemans ritornò ancora sull'argomento, estendendo le sue ricerche agli acidi attivi: studiò l'acido chinico e il podocarpinico concludendo che in soluzione acquosa, per piccole concentrazioni, l'acido chinico e l'acido podocarpinico sotto forma salina diversa hanno lo stesso potere rotatorio specifico e che i poteri rotatori dei chinati e dei podocarpinati sono fra loro molto vicini. L'autore osserva, riassumendo i lavori di Landolt sopra i tartrati, che il potere rotatorio dell'acido tartrico puro è assai diverso da quello col quale entra nei sali, mentre per l'acido chinico le differenze sono piccolissime. È notevole per l'acido chinico che esso ha quasi lo stesso potere rotatorio dei suoi sali.

• Schneider ⁽⁴⁾ in uno studio sul potere rotatorio dell'acido malico e dei malati trovò, come appare da alcuni numeri che sotto riporto, che i

⁽¹⁾ Berl. Ber. XVI, Ref. pag. 383.

⁽²⁾ Berl. Ber. XVI, Ref. pag. 384.

⁽³⁾ Wiedemann's Beiblättär, IX, pag. 653, ann. 1885.

⁽⁴⁾ Liebigs, Annalen XX, pag. 284.

poteri rotatori specifici dei due tipi di sali, acidi e neutri, sono fra loro abbastanza prossimi, calcolandoli per una diluizione infinitamente grande; mentre differiscono notevolmente da quello dell'acido libero che sarebbe nelle stesse condizioni di diluizione.

$$[\alpha]_D = -3,07; \frac{[\alpha]_D P}{100} = -4,11$$

MALATO DI	Sale acido		Sale neutro	
	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_D P}{100}$	$[\alpha]_D$	$\frac{[\alpha]_D P}{100}$
Potassio	- 6.19	- 10.65	- 7.31	- 15.35
Sodio	- 7.02	- 10.95	- 9.84	- 17.52
Litio	- 8.48	- 11.87	- 12.71	- 18.56
Ammonio	- 6.84	- 10.33	- 8.93	- 15.00

W. Hortmann (1) nel 1888 studiò il potere rotatorio dell'acido canforico destrogiro e de' suoi sali e concluse che il potere rotatorio dell'acido libero è assai diverso da quello che può dedursi da' suoi sali. Mentre il potere rotatorio specifico dell'acido sarebbe (2) (p percentuale in sale):

$$p = 10 \quad [\alpha]_D = + 46.46$$

$$p = 0 \quad [\alpha]_D = + 45.92$$

quello dedotto dei sali sarebbe:

$$p = 10 \quad [\alpha]_D = 21.19$$

$$p = 0 \quad [\alpha]_D = 19.75$$

Invece il potere rotatorio dei sali è presso a poco uguale. Tolgo dal lavoro di Hortmann i seguenti numeri che si riferiscono, i primi a soluzioni di una concentrazione p (cioè percentuale in sale) = 5 ed i secondi sono i valori calcolati mediante le formule date da Hortmann facendo $p = 0$ ossia riferendosi a soluzioni infinitamente diluite.

* Sale $[\alpha]$ è il potere rotatorio specifico. Sale $[M]$ è il potere rotatorio molecolare. Acido $[\alpha]$ è il potere rotatorio dell'acido dedotto dal sale.

Acido canforico destrogiro $C_{10}H_{14}O_4$	Li ₂	Mg	(NH ₄) ₂	Ca	Na ₂	K ₂	Ba
Sale $[\alpha]$	18.91	18.76	17.16	17.07	15.84	13.78	11.56
Sale $[M]$	40.01	41.56	40.08	40.54	38.58	37.98	38.65
Acido $[\alpha]$. . .	20.05	20.83	20.08	20.31	19.34	19.03	19.37

(1) Berichte, XXI, pag. 221.

(2) Berichte, XXI, pag. 225.

Acido canforico destrogiro $C_{10}H_{14}O_4$	Li_2	Mg	$(NH_4)_2$	Ca	Na_2	K_2	Ba
Sale $[\alpha]$	17.75	17.82	16.45	16.46	14.78	13.08	10.91
Sale $[M]$	37.55	39.48	38.41	39.08	35.99	36.05	36.48
Acido $[\alpha]$	18.82	19.78	19.25	19.58	18.04	18.07	18.28

Questo lo stato attuale della questione, per la quale come si vede non è ancora detta certamente l'ultima parola.

• Mi è parso di qualche interesse di mettere in evidenza come anche per una base che si comporta assai stranamente rispetto alla luce polarizzata, sia quando è sola sia quando è salificata, pure ove si considerino le soluzioni diluite de' suoi sali si trovano dei numeri che vanno d'accordo con la teoria della dissociazione elettrolitica. Questa base è la nicotina: come è noto essa è fortemente levogira $[\alpha]_D = -161.55$; in soluzione acquosa il suo potere rotatorio specifico diminuisce fortemente cosicchè per $c = 9.0152$ si ha $[\alpha]_D = -75.53$. I suoi sali in soluzione acquosa hanno piccolo potere rotatorio a destra, mentre in soluzione alcoolica deviano a sinistra. Il potere rotatorio del solfato, del cloridrato e dell'acetato di nicotina fu studiato da P. Schwebel ⁽¹⁾ il quale trovò le seguenti equazioni generali, dove q esprime il % di acqua: io ho calcolato poi il valore per $q = 100$ ossia per soluzioni infinitamente diluite.

Solfato di nicotina $(C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot SO_4H_2$

$$[\alpha]_D = +19.77 - 0.05911 q; [\alpha]_{D(q=100)} = +13.86.$$

Cloridrato di nicotina $(C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl)$

$$[\alpha]_D = +51.50 - 0.7931q + 0.004238 q^2; [\alpha]_{D(q=100)} = +14.37.$$

Acetato di nicotina $(C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_4O_2)$

$$[\alpha]_D = +49.680 - 0.6189 q + 0.002542 q^2; [\alpha]_{D(q=100)} = +13.21.$$

• Io ho determinato il potere rotatorio di tre sali di nicotina, due formati da acidi minerali forti, bromidrico e nitrico, ed uno da un acido organico, il propionico, il quale è fra i più deboli fra i primi termini della serie grassa, come appare dal lavoro di Ostwald sulla conducibilità elettrica delle sue soluzioni: $K = 0.00134$ ⁽²⁾.

• E ciò appunto per vedere se esisteva una differenza tra i sali formati da acidi di energia diversa, cioè diversamente dissociati in soluzione. Il metodo da me seguito in queste determinazioni e per preparare i sali è analogo a quello di Schwebel, cioè neutralizzazione esatta di un certo volume

⁽¹⁾ Berl. Ber. XV, pag. 2850, anno 1882.

⁽²⁾ W. Ostwald, *Über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution derselben*. Leipzig 1889.

di soluzione di nicotina di concentrazione nota col volume corrispondente di acido titolato, portando poi la miscelanza a volume determinato. Potei così esaminare al polarimetro soluzioni equimolecolari dei sali.

« Le osservazioni ottiche vennero fatte con un'eccellente polarimetro a penombre Landolt-Lippich della fabbrica Schmidt e Haensch di Berlino di proprietà del prof. Nasini. Questo strumento permette l'approssimazione di un centesimo di grado.

« Ecco i risultati ottenuti:

Bromidrato di nicotina ($C_{10}H_{14}N_2 \cdot HBr$)

$$[\alpha]_{D(c=9.00)} = 12.17.$$

Nitrato di nicotina ($C_{10}H_{14}N_2 \cdot NHO_3$)

$$[\alpha]_{D(c=8.34)} = 12.58.$$

Propionato di nicotina ($C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_3H_7O_2$)

$$[\alpha]_{D(c=8.74)} = 12.18.$$

« Schwebel per concentrazioni piccole aveva trovato:

$$\text{Cloridrato } [\alpha]_{D(p=9.988)} = 14.44. \quad \text{Solfato } [\alpha]_{D(p=9.946)} = 14.52.$$

$$\text{Acetato } [\alpha]_{D(p=4.856)} = 13.81.$$

« Tenuto conto delle difficoltà sperimentali che vi sono nell'esame di soluzioni diluite di sali di nicotina, per il colore e l'opalescenza della soluzione, si possono ritenere questi numeri come molto concordanti fra loro.

« Ai fatti sopra accennati posso aggiungere alcuni altri, la cui illustrazione si trova in un lavoro del dott. Zecchini, eseguito in questo laboratorio ed ora in corso di pubblicazione. Il dott. Zecchini ha esaminato il potere rotatorio di alcuni sali di coniina tanto in soluzione alcoolica che in soluzione acquosa ed ha trovato:

« In soluzione acquosa il cloridrato di coniina dà $[\alpha]_D = +0.27$; il bromidrato di coniina sempre in soluzione acquosa dà $[\alpha]_D = +0.27$.

« In soluzione alcoolica invece il cloridrato avrebbe un potere rotatorio $[\alpha]_D = +4.56$; il bromidrato in soluzione alcoolica avrebbe $[\alpha]_D = +4.28$.

« Riassumendo la questione, mi sembra che ci sieno delle ragioni pro e delle ragioni contro alla ipotesi che il potere rotatorio dei sali degli acidi e delle basi attive in soluzione dipenda dalla dissociazione elettrolitica.

« Vediamo ora quali sono queste ragioni e che valore hanno:

« Prima di tutto c'è il fatto, che mi sembra bene accertato, che i sali attivi in soluzione acquosa, si riferiscano essi ad un acido o ad una base attiva hanno lo stesso potere rotatorio, ove in modo opportuno si facciano i confronti. Considerando le grandi variazioni che subisce il potere rotatorio col mutare del solvente e colla concentrazione l'importanza di questo fatto è innegabile, e non vi ha dubbio che la teoria della dissociazione elettrolitica sia qui d'accordo col fatto e ne dia una razionale spiegazione.

Le obiezioni che si possono fare sono diverse. In primo luogo il potere rotatorio dell'acido o della base in soluzione diluita dovrebbe essere uguale a quello dei sali; invece non è, per l'acido tartarico, per l'acido canforico, per l'acido malico e per le basi; però questa obiezione è più apparente che reale, visto che si tratta di acidi e di basi deboli e perciò poco dissociati in soluzione. Io sto ora lavorando sul potere rotatorio dell'acido amilsolforico e de' suoi sali. Questo è un acido energico e, se la teoria è vera, esso in soluzione diluita deve avere lo stesso potere rotatorio dei suoi sali. Anche lo studio che ho intrapreso sopra i sali della diisoamilamina e della trisoamilamina, la prima delle quali è base assai energica, spero che mi darà buoni risultati. Ma d'altra parte per l'acido chinico, che è un acido più debole del malico e del tartarico come risulta dalle determinazioni di Ostwald sulla conducibilità elettrica delle loro soluzioni acquose (1), si è trovato che l'acido ha lo stesso potere rotatorio dei suoi sali. È questa un'obiezione? Non credo. Può darsi che l'acido abbia lo stesso potere rotatorio del suo ione e ciò mi sembra che non abbia nulla di strano. Un'altra obiezione si potrebbe trovare nei sali di coniina sopra citati, dove si vede che il bromidato ed il cloridrato di coniina in soluzione alcoolica avrebbero lo stesso potere rotatorio: non sappiamo se qui si possa ammettere la dissociazione elettrolitica, e naturalmente si potrebbe pensare che è inutile ricorrere ad essa se non ci può poi spiegare tutti i fatti analoghi; però è da notarsi che l'alcool essendo un solvente ossidrilico del tipo acqua può avere, ed ha realmente, con essa qualche analogia di comportamento.

L'obbiezione più seria però sarebbe la seguente. Per molti sali di alcaloidi formati da acidi deboli e basi deboli, sembrerebbe spesso trattarsi prevalentemente di dissociazione idrolitica, cioè in base ed acido: in tal caso il fatto dell'egual potere rotatorio dei sali non si potrebbe spiegare se non ammettendo che essi vengano ad avere il potere rotatorio della base libera in soluzione. Però questo non è: e ciò specialmente risulta dal comportamento della nicotina da me esaminata, perchè mentre la base ha un fortissimo potere rotatorio a sinistra i sali lo hanno piccolissimo a destra.

La conclusione dunque secondo me sarebbe: che mentre colla teoria della dissociazione elettrolitica si va in contro a qualche difficoltà, che la poca estensione delle nostre conoscenze sull'argomento non riesce ancora a spiegare, si ha però ragione del massimo numero di fatti ora conosciuti: invece ogni altra ipotesi è del tutto insufficiente.

(1) Journal für praktische Chemie XXXII, pag. 340-368.