

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

CONCLUSIONI:

« Si può dunque concludere che

1.° I metalli magnetizzati seguono nel loro comportamento termoelettrico le stesse leggi dei metalli allo stato neutro,

2.° Le variazioni del fenomeno Thomson per effetto del magnetismo, nel ferro e nel nickel, sono piccolissime; nel caso più favorevole, di un'asta di ferro portata in un campo magnetico d'intensità di circa 17,000 unità (C. G. S.) parallelamente alle linee di forza, la variazione che subisce il fenomeno Thomson, in una regione alla temperatura di 50°C., è circa di $\frac{1}{75}$ del suo valore totale ».

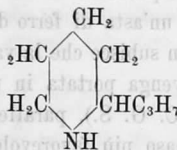
Chimica fisica. — *Esperienze sul potere rotatorio della coniina e dei suoi sali* (1). Nota del dott. FILIPPO ZECCHINI, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« Sul potere rotatorio della coniina e dei suoi sali non si trovano nella letteratura che pochissime indicazioni, e queste riguardano esclusivamente l'alcaloide libero e non i suoi derivati.

« In questa Nota mi sono proposto di studiare il comportamento rispetto alla luce polarizzata della coniina sciolta nei diversi solventi e di alcuni dei suoi sali.

« Era veramente mia intenzione di eseguire per la coniina un lavoro parallelo a quello già pubblicato da R. Nasini ed A. Pezzolato (2), sulla nicotina, ma a cagione del piccolo potere rotatorio della coniina e di quello ancor più piccolo dei suoi sali, e stante il fatto che l'acetato di coniina non è un liquido, ma cristallizza, ho dovuto rinunciare in gran parte alla mia idea.

« La coniina o α normalpropilpiperidina



devia a destra il piano della luce polarizzata.

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

(2) Rend. della R. Accademia dei Lincei, Classe di scienze fisiche ecc., vol. I, sem. 2°, anno 1892.

« Il suo peso specifico secondo il Petit⁽¹⁾ sarebbe 0,846 a 12,5°; secondo il Ladenburg⁽²⁾ 0,8625 a 0° e 0,845 a 20°; quest'ultimo numero si riferisce tanto alla coniina naturale che alla sintetica.

« La coniina bolle secondo il Ladenburg⁽³⁾ fra 166°-166°,5.

« Il potere rotatorio della coniina fu determinato la prima volta da Petit⁽⁴⁾, il quale dà questo valore:

$$[\alpha]_D = + 10,63.$$

« È molto probabile che Petit non avesse della coniina allo stato di purezza, perchè questo valore è un po' diverso dal vero.

« Il Petit, la cui memoria originale non ho potuto consultare, dice pure che la coniina in soluzione alcoolica ha un potere rotatorio minore, mentre lo conserva inalterato nel benzolo, nell'etere e nell'olio.

« Fu il Ladenburg, a cui si deve la sintesi della coniina, che fece delle determinazioni molto esatte su questo alcaloide e trovò come valore per il potere rotatorio specifico della coniina naturale alla temperatura di 20°

$$[\alpha]_D = + 13,79 \text{ (}^5\text{)}$$

e per quello della coniina sintetica: 0 =

$$[\alpha]_D = + 13,87.$$

« La coniina, della quale mi son servito per le mie esperienze proveniva dalla fabbrica Merck di Darmstadt.

« Essa era un po' colorata, ma mediante distillazione in corrente di CO₂ la riottenni perfettamente incolora. Il suo potere rotatorio specifico alla temperatura di 23° lo trovai

$$[\alpha]_D = + 13,51.$$

« Essa bolliva a 166,9° (corr.) alla pressione di 756,81^{mm} (ridotta a 0°).

« Feci delle misure sulla conducibilità elettrica delle sue soluzioni acquose, tenendomi strettamente al metodo di Kohlrausch.

« La coniina che adoperai a questo scopo era purissima, quella stessa di cui sovra dissi le proprietà.

« Le misure sulla conducibilità elettrica furono eseguite alla temperatura di 25°.

(1) Berl. Berichte, X, pag. 896, anno 1877.

(2) Liebig's Ann. 247, pag. 1 (anno 1888). I dati sono a pag. 80.

(3) Ladenburg, Berichte, XVII, pag. 1679, anno 1884.

(4) Petit, Berichte, X, pag. 869, anno 1877.

(5) Liebig's Ann. CCXLVII, pag. 1, anno 1888. I dati sono a pag. 80.

Peso molecolare della coniina
sciolta in litri.

Conducibilità molecolare.

16 litri	24,49
32 »	33,70
64 »	45,53
128 »	60,75
256 »	72,88
512 »	86,33
1024 »	92,85.

« Per la conducibilità elettrica la coniina si avvicina ad alcune ammine della serie grassa, come la dimetil- e la dietilammina. Stante la poca conducibilità della base, dò con riserva i numeri che si riferiscono a concentrazioni minori di una molecola in 512 litri.

« Della coniina ho anche determinato il potere rifrangente, e le esperienze fatte mi diedero questi risultati alla temperatura di 23°:

$$\mu_{H_2} = 1,45095; \quad \mu_D = 1,45365$$

$$\mu_{H_2} = 1,45970; \quad \mu_{H_2} = 1,46516$$

$$d_{23} = 0,84398$$

$$\frac{\mu_{H_2} - 1}{d} = 0,53431 \quad P \frac{\mu_{H_2} - 1}{d} = 67,86$$

$$\frac{\mu_D - 1}{d} = 0,53794 \quad P \frac{\mu_D - 1}{d} = 68,31$$

$$\frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} = 0,31900 \quad P \frac{\mu_{H_2}^2 - 1}{(\mu_{H_2}^2 + 2)d} = 40,51$$

$$\frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 0,32065 \quad P \frac{\mu_D^2 - 1}{(\mu_D^2 + 2)d} = 40,72$$

« Il potere rifrangente molecolare della coniina è normale; si può ritenere che risulti otticamente dalla piperidina, in cui si è sostituito un atomo di idrogeno col gruppo propile.

« Cogli indicatori la coniina ha un comportamento molto analogo a quello dell'ammoniaca.

« In soluzione in alcool assoluto non colora la fenoltaleina e solo mediante aggiunta d'acqua si vede comparire la colorazione violacea; e basandosi su questo fatto ci si può servire della fenoltaleina per dosare la coniina nei suoi sali, quando non vi sia in presenza ammoniacca, adoperando una soluzione titolata di soda o potassa.

« Coll'alizarina, col tornasole, coll'acido rosolico, con il lacmoide rende evidente la sua alcalinità anche in soluzione alcoolica.

« I sali di coniina da me esaminati sono l'acetato, il cloridrato ed il bromidrato.

« L'acetato lo preparai io stesso aggiungendo all'acido acetico la coniina in rapporto di molecola a molecola.

« Nella combinazione vi è un gran svolgimento di calore e per raffreddamento si rapprende l'acetato di coniina sotto forma di una massa cristallina bianco-giallognola, che assorbe avidamente l'umidità dell'aria e diventa a poco a poco liquida.

« Determinai il peso molecolare dell'acetato di coniina col metodo crioscopico di Raoult, servendomi come solvente del benzolo.

« Ebbi i seguenti risultati:

Concentrazione	Abbassamento termometrico	Coefficiente d'abbassamento	Abbassamento molecolare
4,8825	0,64	0,13108	24,51
2,4412	0,32	0,13108	24,51

« L'acetato di coniina si comporta in un modo del tutto anormale: simile comportamento trovò il Ghira (1) per l'acetato di diisoamilammina ed in grado meno elevato per quello di diisobutilammina.

« Il cloridrato ed il bromidrato di coniina provenivano dalla fabbrica Merck di Darmstadt.

« Sul potere rotatorio dei sali di coniina non ho trovato nessuna indicazione nella letteratura.

« Per determinare il potere rotatorio specifico dei composti da me esaminati, mi son servito di un polarimetro a penombra Landolt-Lippich della fabbrica Schmidt e Haensch di Berlino, di proprietà del prof. Nasini: è un eccellente strumento che permette l'approssimazione di 0,01.

« Le mie misure si riferiscono alla luce gialla del sodio; soltanto quando dovevo determinare angoli piccolissimi mi servivo di una lampada a gas a tre becchi con riflettore.

« È noto che per angoli piccolissimi l'errore che si commette usando la luce bianca invece che quella gialla monocromatica è piccolissimo.

« Per calcolare il potere rotatorio specifico mi riferii alla formola

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 100}{L d_4}$$

per la coniina dove α è l'angolo di rotazione, L la lunghezza del tubo in millimetri, d_4 il peso specifico del liquido rispetto all'acqua a 4° alla temperatura dell'esperienza, ed all'altra

$$[\alpha]_D^t = \frac{\alpha \cdot 10^4}{L p d}$$

(1) A. Ghira, *Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli*. Rend. R. Acc. dei Lincei, Classe di scienze fisiche, ecc., vol. II, parte 1^a, pag. 187, anno 1893.

dove α , L hanno lo stesso significato, d_4^t è il peso specifico della soluzione a t rispetto all'acqua a 4° , e p è il percentuale di sostanza attiva nella soluzione: il prodotto pd rappresenta la concentrazione c , vale a dire il peso di sostanza attiva contenuta in 100 cc. di soluzione.

Nella seguente tabella, che non ha bisogno d'illustrazione, sono riferiti i risultati delle mie esperienze e dei miei calcoli:

Nome	Temperatura	Solvente	Peso specifico	c	% di sostanza p	% di solvente q	α_D	L mm	$[\alpha]_D$
Coniina	24,2	benzolo	0,86837	13,094	15,0788	84,9212	+1,25	100	9,54
»	22,1	»	0,86808	20,464	23,5744	76,4256	+2,00	100	9,77
»	23,9	»	0,85861	33,290	38,7716	61,2284	+3,82	100	11,14
»	24,4	alcool	0,79793	10,841	13,5866	86,4134	+0,88	100	8,12
»	22,7	»	0,80603	15 172	18,8238	81,1762	+1,32	100	8,70
»	26	»	0,82771	44,687	53,9882	46,0118	+4,66	100	9,98
»	25,7	acqua	0,99743	1,071	1,0736	98,9264	+0,052	400	1,21
Acetato di coniina . .	25,7	benzolo	0,89753	22,854	25,4631	74,5369	+0,83	100	3,63
»	25,0	alcool	0,84328	21,904	25,9754	74,0246	+0,52	100	2,35
»	26,6	acqua	1,01214	31,944	31,5614	68,4386	+0,37	100	1,16
Cloridrato di coniina .	25	alcool	0,80417	6,722	8,3587	91,6413	+0,92	300	4,56
»	26	acqua	1,00345	11,458	11,4187	88,5813	+0,093	300	0,27
Bromidrato di coniina	23,4	alcool	0,81062	6,053	7,4675	92,5325	+0,78	300	4,28
»	25,6	acqua	1,02330	11,890	11,6196	88,3804	+0,098	300	0,27

« Come si vede dai numeri riportati nella tabella la coniina mantiene il suo potere rotatorio verso destra nei diversi solventi: nell'alcool e nel benzolo il suo potere rotatorio è più piccolo che allo stato libero, ma va però aumentando colla concentrazione.

« Mi sono astenuto dal calcolo delle equazioni per esprimere la variazione del potere rotatorio in funzione della concentrazione delle soluzioni, troppo poche essendo le soluzioni e troppo piccolo il potere rotatorio che se ne ricava. Nell'acqua, dove la coniina è pochissimo solubile, il potere rotatorio è piccolissimo; dò naturalmente con riserva il numero, ma ad ogni modo resta sempre non dubbio che si tratta di un piccolissimo potere rotatorio.

« L'acetato di coniina ha anche esso un potere rotatorio assai piccolo; il valore massimo si avrebbe in soluzione benzolica, il minimo in soluzione acquosa.

« È notevole il modo diverso che ha di comportarsi l'acetato di nicotina che in soluzione alcoolica e benzoica ha potere rotatorio di segno diverso da quello della base libera.

« Per il cloridrato e bromidrato di coniina, dest. ogiri anch'essi, è notevole il fatto che in soluzioni negli stessi solventi hanno identico potere rotatorio specifico, fatto questo che potrebbe credersi in correlazione colla teoria della dissociazione elettrolitica e che viene presentato dai cloridrati e bromidrati anche di altre basi; non posso però fare a meno di notare che la coincidenza si ha anche per le soluzioni nell'alcool assoluto dove non sappiamo sino a qual punto possa parlarsi di dissociazione elettrolitica.

« Per le soluzioni acquose del resto gli angoli di deviazione sono tanto piccoli, che se non si sapesse che si tratta di composti derivanti da una base attiva, dovremmo forse dire che è dubbio se sieno dotati di potere rotatorio ».

Chimica Fisica. — *Ancora sul comportamento crioscopico degli acetati di basi deboli* ⁽¹⁾. Nota del dott. A. GHIRA, presentata dal Corrispondente R. NASINI.

« In una mia Nota pubblicata sul principio di questo anno ⁽²⁾ studiai il comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli e trovai che, in generale, nel benzolo per soluzioni sufficientemente diluite si avevano degli abbassamenti molecolari che eccedevano di assai quello teorico: alcuni come gli acetati di anilina e di dietilammina si comportavano addirittura come una mescolanza della base, che dà valore normale o quasi, e di acido acetico che, secondo quanto è noto per i lavori di Paternò e di altri, dà un abbassamento metà del normale. Trovai però tre acetati che si comportavano un po' diversamente; quello di nicotina che dà un valore normale, quello di diisoamilammina che dà un valore presso a poco metà del normale, e quello di diisobutilammina che dà pure valori più piccoli, sebbene di poco, di quello teorico. Al comportamento di questi due ultimi acetati non detti molta importanza, giacchè non potei farne che soluzioni molto diluite ed ebbi quindi troppo piccoli abbassamenti termometrici: solo notai che ambedue questi acetati erano cristallizzati, mentre gli altri erano liquidi.

« Ora ho trovato che il comportamento della diisoamilammina e della diisobutilammina lo offrono, e in grado più eminente, altri acetati; così quelli di dietilammina, di trietilammina, di piperidina, di coniina. Da principio avendo esaminato quelli di piperidina e di dietilammina, e avendoli trovati anormali, visto che ambedue erano cristallizzati come quelli già studiati di diisoamilammina e di diisobutilammina, pensai che il fatto di dare abbassamenti molecolari eccezionalmente piccoli dovesse stare in rapporto con questa

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

(2) A. Ghira, *Comportamento crioscopico di alcuni acetati di basi deboli*. Rend. R. Acc. Lincei. Classe di scienze fisiche ecc., vol. II, 1° semestre, pag. 187, anno 1893.