

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

più o meno piccola variazione nella velocità delle onde sismiche, quale potrebbe esser causata da una modificazione di densità ed elasticità della crosta terrestre secondo le varie direzioni e le distanze, ma con i dati da noi posseduti non è possibile metterla in evidenza e tanto meno misurarla. Stando così le cose, l'ipotesi che la velocità di propagazione del terremoto andaluso sia rimasta presso a poco invariata fino alla maggiore distanza osservata, mi sembra l'espressione più naturale dei fatti ».

Chimica fisica. — *Ancora sulla dissociazione elettrolitica in relazione col potere rotatorio ottico* ⁽¹⁾. Nota di G. CARRARA e G. GENNARI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« In un precedente lavoro sullo stesso argomento, comunicato alla R. Accademia dei Lincei nell'agosto 1893 e pubblicato nel vol. II, 1° sem., serie V^a, fascicolo 5° dei Rendiconti di detta Accademia, uno di noi (G. Carrara), dopo aver largamente riassunto i precedenti lavori sopra questa interessante questione, e tra gli altri quello eseguito quasi contemporaneamente in questo laboratorio dal dott. Zecchini sulla coniina ed i suoi sali, mostrava: come soluzioni equimolecolari di parecchi sali di nicotina avessero un potere rotatorio specifico così vicino fra loro da ritenersi uguale, date le difficoltà sperimentali che lo studio di dette soluzioni presentava e le grandissime differenze che i sali di nicotina mostrano quando si osservano in soluzioni concentrate.

« In detto lavoro, discutendosi i risultati fino ad allora ottenuti, si mostrava come la teoria della dissociazione elettrolitica fosse in accordo col fatto che i sali attivi in soluzione acquosa, si riferiscano essi ad un acido o ad una base attiva, hanno lo stesso potere rotatorio quando in modo opportuno si facciano i confronti. All'obbiezione poi che il potere rotatorio dell'acido o della base in soluzione diluita dovrebbe essere uguale a quello dei sali, mentre invece non lo è, nella massima parte dei casi, si osservava che l'obbiezione era più apparente che reale perchè nei casi osservati trattasi di acidi e basi deboli e perciò poco dissociati in soluzione, mentre se si fosse trattato di acidi o basi forti questo fatto avrebbe dovuto avverarsi; ed a questo punto fu detto: « Io sto ora lavorando sul potere rotatorio dell'acido amil-
« solforico e dei suoi sali. Questo è un acido energico e, se la teoria è vera,
« esso deve avere lo stesso potere rotatorio dei suoi sali. Anche lo studio che
« ho intrapreso sopra i sali di diisoamilammina e della triisoamilammina, la
« prima delle quali è una base assai energica, spero mi darà buoni re-
« sultati ».

« Nel fascicolo 4° del vol. XII della Zeitschrift für physikalische Chemie,

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

uscito il 24 Ottobre 1893, Hugo Hädrich pubblicò un lavoro assai interessante sopra questo argomento. L'autore esaminò alcuni sali di alcaloidi e precisamente il cloridrato, nitrato, solfato, amigdalato ecc. di morfina, chinina, conchinina, cinconidina, brucina, stricnina, metilmorfina e alcuni sali doppi dell'acido tartrico trovando, in generale, una perfetta concordanza nel potere rotatorio molecolare dello stesso alcaloide sotto forma salina diversa e allo stesso grado di diluizione. Per esempio:

Peso molecolare in 80 litri di	Cloridrato	Nitrato	Solfato	Tricloro- acetato	Amigdalato
Morfina	— 374	— 369	— 374	— 374	— 369
Chinina	— 584	— 584	—	—	— 584
Conchinina . .	+ 726	+ 726	+ 726	—	+ 726
Cinconidina . .	— 402	— 402	— 402	—	— 402
Peso molecolare in 40 litri di					
Stricnina	— 113	— 113	— 112	—	— 113
Brucina	— 136	— 136	—	—	—

Lo stesso fatto trovo per i tartrati doppi confermando così in gran parte i risultati già avuti dal Landolt.

« L'autore si pose pure la stessa obiezione, concludendo che bisognava esaminare degli acidi o basi forti e perciò completamente dissociati. Queste sostanze però sono soltanto in piccolo numero fornite di potere rotatorio; fra esse rivolse l'attenzione sopra l'acido amilsolforico; ma per le difficoltà incontrate nella separazione dell'acido attivo da quello inattivo, per le quali bisogna partire da grandissima quantità di alcool, l'autore non poté effettuare questa ricerca e si propose di ritornare in seguito sull'argomento.

« Ora noi non abbiamo creduto di tralasciare il lavoro che uno di noi aveva annunciato circa due mesi prima del sig. Hädrich e questo specialmente dopo che da un anno il sig. Hädrich non si è più occupato dell'argomento.

« La preparazione dell'acido amilsolforico attivo è un'operazione assai lunga e noiosa, come fece giustamente osservare Ley (1).

« Noi lo abbiamo preparato partendo da un alcool che dava la deviazione $\alpha = 4.10$ per 30 cent. di lunghezza, abbiamo usato il processo suggerito da Cahours, mescolando all'alcool un egual peso di acido solforico concentrato e lasciando in riposo per un giorno e trasformandolo poscia nel sale baritico

(1) Berl. Ber. VI, pag. 1362.

corrispondente, che poi venne cristallizzato frazionatamente, in modo da accumulare nelle porzioni più solubili l'amilsolfato attivo, secondo le prescrizioni di Pasteur.

« Dopo una serie di cristallizzazioni la solubilità del sale per 100 d'acqua era 9.26 % a 12° nelle prime porzioni, salì poi a 10.57 a 10°, a 10.62 a 11° per raggiungere nelle ultime porzioni 11.81 a 12°. Queste ultime sono assai prossime a quelle del Ley ⁽¹⁾, il quale trovò nelle ultime porzioni una solubilità del 12.1 %; naturalmente non possiamo escludere che vi fosse pure in presenza una certa quantità di sale inattivo; ma non crediamo che ciò possa avere grande influenza sui risultati perchè avendo per ogni serie di esperienze adoperato sempre lo stesso acido, i confronti tra il potere rotatorio dei diversi sali stanno egualmente.

« Il sale baritico dell'acido amilsolforico venne trasformato nell'acido corrispondente in soluzione acquosa per mezzo dell'esatta quantità di H₂SO₄, evitando per quanto era possibile il riscaldamento prolungato, il quale come è noto scompone l'acido. Nella soluzione da noi avuta non c'era nè acido solforico libero, nè bario.

« Le determinazioni di concentrazione venivano poscia controllate per mezzo di una soluzione normale di potassa. I sali li abbiamo ottenuti aggiungendo gli alcali titolati a soluzioni eguali d'acido di concentrazione nota fino all'esatta neutralizzazione e poscia portandoli tutti allo stesso volume; in tal modo si avevano per ognuna delle due serie così esaminate soluzioni di concentrazione tale, che contenevano un egual peso di sostanza attiva allo stesso grado di diluizione.

« Le osservazioni le facemmo 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 1 centesimo di grado. Abbiamo usato per solito la luce del sodio e per gli angoli piccolissimi una lampada a gas di Hinks a tre becchi.

« I pesi specifici delle soluzioni si riferiscono all'acqua a 4° e le pesate sono ridotte al vuoto. Il calcolo del potere rotatorio specifico della sostanza disciolta lo abbiamo fatto con la nota formola:

$$[\alpha]_D^{t_0} = \frac{\alpha \cdot 10^4}{l p d_4}$$

dove α è l'angolo osservato, l la lunghezza del tubo in millimetri, d_4 il peso specifico, p sarebbe il percentuale di sostanza disciolta; ma noi avendo determinato direttamente c , la concentrazione, cioè la quantità di sostanza sciolta in 100 cc. di soluzione, al valore $p d_4$ sostituiamo il valore di c trovato sperimentalmente, perchè $p d_4 = c$.

(1) Id. id.

« Abbiamo poi calcolato il potere rotatorio molecolare moltiplicando il valore $[\alpha]_D^t$ per M che è il peso molecolare della sostanza disciolta.

I SERIE.

SOLUZIONI	t	l	d_4^t	C	α	$[\alpha]_D^t$	M $[\alpha]_D^t$
Acido amilsolforico	26.8	300	1.03352	14.688	+0.72	1.63	274
Amilsolfato potassico . . .	25.6	"	1.05867	18.010	+0.69	1.28	263
" sodico	26.0	"	1.05570	16.611	+0.74	1.48	281
" ammonico	26.5	"	1.02613	16.180	+0.72	1.48	274

II SERIE.

SOLUZIONI	t	l	d_4^t	C	α	$[\alpha]_D^t$	M $[\alpha]_D^t$
Acido amilsolforico	25.7	300	1.04662	20.853	+0.99	1.58	265
Amilsolfato potassico . . .	25.6	"	1.08223	25.565	+0.88	1.15	237
" sodico	24.6	"	1.07374	23.583	+0.92	1.30	247
" ammonico	21.2	"	1.03841	22.963	+0.86	1.26	233

« Come si vede se noi teniamo conto del fatto che gli angoli osservati sono piccoli e che perciò gli errori di osservazione, che per ripetute prove fatte non sono maggiori di 1 a 2 centesimi di grado nella media delle 20 letture eseguite per ogni osservazione, possono influire in modo sensibile, dobbiamo concludere che l'accordo fra i risultati sperimentali e le previsioni della teoria è assai soddisfacente, specialmente nella prima serie di esperienze, appunto là dove, per trovarsi l'acido e i sali in soluzione più diluita, la teoria è applicabile.

« Una piccola eccezione sembrerebbe che la facesse il sale potassico, per il quale le differenze col potere rotatorio molecolare delle altre soluzioni sono più grandi di quelle imputabili ad errori d'osservazione; ma, come mostreremo in seguito, questa eccezione è più apparente che reale, perchè appunto il sale potassico è quello che è meno dissociato in soluzione, come lo dimostrano gli abbassamenti molecolari del punto di congelamento delle sue soluzioni.

« Nella serie II di soluzioni più concentrate l'accordo è meno soddisfacente che nella I, ma però sempre tale da non contraddire affatto le previsioni della teoria, specialmente se si prende in considerazione che la concentrazione qui è abbastanza elevata e tale da non potersi più considerare le soluzioni come veramente diluite.

« Ecco ora i risultati delle determinazioni crioscopiche fatte sopra dette soluzioni:

		Concentrazione	Abbass. termom.	Coefficiente d'abbass.	Abbass. molecolare	
I Serie	}	amilsolfato potassico	20.499	3.79	0.1848	38
		" sodico	18.688	4.23	0.2263	43
		" ammonico	18.091	4.13	0.2283	42
II Serie	}	amilsolfato potassico	30.938	4.99	0.1603	33
		" sodico	28.144	5.58	0.1982	38
		" ammonico	27.403	5.61	0.2047	37

« L'acido amilsolforico non venne esaminato, ma si sa del resto che gli acidi alchilsolforici, secondo le esperienze di Ostwald, sono acidi assai energici e completamente dissociati.

« Da quanto abbiamo sopra esposto dunque crediamo che si possa concludere che soluzioni equimolecolari di acidi otticamente attivi completamente dissociati, hanno lo stesso potere rotatorio dei loro sali. Era dunque assai importante vedere se questo si verificava anche per le basi e perciò abbiamo preparato ed esaminato la diisoamilammina, base assai energica, sperando che fosse abbastanza solubile in acqua da poterne misurare l'angolo di rotazione, ma disgraziatamente vi è pochissimo solubile e perciò ci venne a mancare il termine di confronto più importante. Ci limitammo quindi a studiare alcuni suoi sali.

« La preparazione della diisoamilammina attiva è altrettanto lunga e noiosa quanto quella dell'acido amilsolforico attivo. Abbiamo prima concentrato otticamente l'alcool amilico attivo seguendo il processo Le Bel; facendo cioè passare una corrente di HCl gassoso e secco nell'alcool amilico scaldato a 100°, distillando il cloruro d'amile formatosi; frazionando l'alcool rimasto; ripetendo questo trattamento per parecchi giorni; in modo da non avere in ultimo che un alcool bollente a 127°-128°.

« Riuscimmo così ad avere un alcool che deviava —6.1 per 300 mm. Questo alcool venne trasformato nel bromuro d'amile corrispondente, per mezzo del bromuro di fosforo; ottenemmo così un bromuro d'amile che bolliva a 117°-120° ed aveva tutti i caratteri descritti dal Le Bel (1). Questo bromuro d'amile venne trasformato nella diisoamilammina corrispondente, seguendo il processo di Plimpton (2), con ammoniaca alcoolica in tubi chiusi.

« In questa preparazione come è noto si formano miscugli di mono- e di triisoamilammina; noi siamo riusciti dopo parecchie distillazioni frazionate ad ottenere la diisoamilammina bollente tra 180°-185° con tutti i caratteri

(1) Boll. de la Soc. Chim. de Paris, 25, 545.

(2) Journ. Chem. Soc. I. 39° 331-342.

descritti da Plimpton; aveva un peso specifico $d_4^{27} = 0.76964$ e deviava per 100 mm. $\alpha = 1.85$.

« Anche per questa non si può escludere che vi fosse insieme diisoamilammina inattiva; ma per le stesse ragioni dette già per l'acido amilsolfonico crediamo i risultati perfettamente comparabili.

« I sali esaminati furono il solfato, l'acetato, ed il propionato; questi sali li abbiamo ottenuti neutralizzando un certo peso dell'ammina con soluzioni di acido titolato.

« Ecco ora i risultati avuti:

SOLUZIONI	t	l	d_4^t	c	α	$[\alpha]^t$	$M[\alpha]^t$
Solfato d'isoamilammina	20° 6	100	1.01935	12.915	+0.28	2.17	446
Acetato »	19° 8	100	1.00068	13.604	+0.27	1.98	430
Propionato »	21° 0	100	1.00045	14.482	+0.27	1.86	430

« Dall'esame della soprascritta tabella appare anche per la diisoamilammina, base assai energica, un soddisfacente accordo tra il potere rotatorio molecolare dei suoi sali, accordo tanto più interessante in quanto che si tratta di angoli assai piccoli, pei quali anche un errore di 1 o 2 centesimi di grado possono produrre sensibili differenze nel risultato finale. Concludendo dunque: anche queste nuove osservazioni da noi portate all'interessante argomento non fanno che confermare sempre più le previsioni della teoria della dissociazione elettrolitica, togliendo di mezzo una delle più forti obiezioni ».

Chimica fisica. — *Sulla rifrazione atomica del Selenio* ⁽¹⁾. Nota di I. ZOPPELLARI, presentata dal Corrispondente NASINI.

« Sul poter rifrangente del selenio non si trovano che pochissime determinazioni, e la sua rifrazione atomica può dirsi che non sia conosciuta. Il Gladstone ⁽²⁾ assegnò veramente come rifrazione atomica al selenio il numero 30,5; ma questo valore non va d'accordo con quello che si ricaverebbe da alcune esperienze del Gladstone stesso sull'acido selenioso e selenico che condurrebbero a un numero molto più piccolo. È probabile che il Gladstone

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

⁽²⁾ Amer. Journ. of Science, (3), vol. XXIX, pag. 55. Anno 1885, *Present state of our Knowledge of Refraction Equivalents*.