

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

onde se $\frac{2\epsilon}{E} < \frac{R-R'}{R}$, mentre queste quantità sono dello stesso ordine di grandezza, *l sarà dello stesso ordine di grandezza dei raggi degli elettrodi* (1).

Siccome x è crescente con L , così avremo:

Se la perturbazione ha luogo nella regione adiacente all'anodo, allora esiste una distanza (distanza neutra) per cui il passaggio dell'elettricità non subisce alterazione; per distanze più piccole il passaggio stesso viene facilitato, e per distanze più grandi il fenomeno si inverte.

La distanza neutra corrisponde sempre ad uno stesso valore di x , quindi *impiccolendo il raggio degli elettrodi e proporzionalmente la regione perturbata, la distanza neutra diminuirà*, e siccome $\frac{dx}{dL}$ cresce nel rapporto inverso a quello secondo cui decrescono i raggi, *così la intensità del fenomeno aumenterà.*

Chimica. — *Esperienze crioscopiche con gli acetilderivati degli eteri tartrici.* Nota del Socio E. PATERNÒ e C. MANUELLI.

È noto che la determinazione del peso molecolare dei composti racemici ha presentato delle grandi difficoltà, e che anzi col metodo crioscopico i composti racemici danno lo stesso peso molecolare dei loro componenti, evidentemente perchè in soluzione essi si disassociano con la maggior facilità, come hanno provato del resto Berthelot e Jungfleisch calorimetricamente (2).

Rammerteremo che Raoult (3) ha trovato che le soluzioni acquose dell'acido tartrico destrogiro e del suo sale sodico-ammonico, producono lo stesso abbassamento molecolare dell'acido racemico e del corrispondente sale. R. Anschütz (4) ha similmente provato, operando col metodo di Raoult in soluzione acetica, che l'etere dimetilico dell'acido diacetiltartrico destrogiro ha lo stesso peso molecolare del composto racemico corrispondente.

Non potendo questi fatti trovare altra spiegazione se non quella che i composti racemici nella loro soluzione si scindono completamente nei loro costituenti di potere rotatorio opposto, ci è venuto il pensiero di studiare crioscopicamente i derivati racemici, adoperando come solvente lo stesso composto nella sua forma destrogira o levogira. Avevamo in principio scelto per le nostre esperienze l'etilsantonito etilico $C_{14}H_{18}(OC_2H_5)(COOC_2H_5)$ che è stato preparato da A. Andreocci (5), nelle sue forme racemica fusibile a 54° , e destro e levogira fusibili a 32° ; ma adoperando come solvente la forma destrogira, di cui potevamo disporre di certa quantità, ci è stato impossibile

(1) Se fosse $\frac{2\epsilon}{E} > \frac{R-R'}{R}$, x resulterebbe negativo e quindi $l < 2p$. Sarebbe facile interpretare questo risultato.

(2) Comptes Rendus, t. LXXVIII. (3) Zeitschrift für Phys. Chemie, t. I, p. 186.

(4) Annalen, t. CXLVII, p. 111. (5) Gazz. chim. t. XXV, I, 452.

condurre il nostro lavoro a buon fine, perchè la sostanza presenta in tal grado il fenomeno della sorfusione da rendere impossibile ogni determinazione crioscopica.

Abbiamo allora ricorso ai derivati biacetilici dell'etere etiltartrico



che si prestano assai bene allo scopo, e dei quali il destro ed il levogiro hanno il punto di fusione a 67°, il racemo invece fonde a 50°, 5.

Naturalmente non era necessario al nostro scopo preparare tanto il destro che il levoderivato, essendo sufficiente avere uno dei due per adoperarlo quale solvente ed il derivato racemico per esaminare il comportamento in esso. Abbiamo preferito il derivato dell'acido tarttrico comune per la sua più facile preparazione.

L'etere biacetildestrotartrico fu ottenuto per l'azione del cloruro di acetile in eccesso sul destrotartrato bietilico. Non è necessario di operare in tubi chiusi come dicono Perkin (1) e Wislicenus (2) ma basta riscaldare per 3 ore in un apparecchio a ricadere. Raffreddato il prodotto della reazione si diluisce con molto alcool, poi si precipita con acqua, si raccoglie il prodotto che si separa in sottili aghi, e si ha puro ricristallizzandolo dall'alcool diluito. L'etere racemico fu preparato seguendo le indicazioni di Anschütz e Pictet (3), per la preparazione del derivato destrogiro, e purificato per distillazione nel vuoto fu trasformato come il precedente nel derivato biacetilico. Ottenuti così i due composti, abbiamo prima di tutto determinato la costante dell'abbassamento molecolare nell'etere diacetildestrotartrico, e poi abbiamo esaminato il comportamento in esso del derivato racemico, ed abbiamo ottenuto dei risultati che conducono pel derivato racemico ad una formola doppia. Credevamo quindi di aver risolto il problema, se non che ad esperienze finite ci siamo accorti che la conseguenza era prematura.

Ed invero nelle condizioni in cui noi abbiamo operato, sia che il composto racemico resti intatto, sia che si scinda nei suoi componenti, i risultati sperimentali debbono essere gli stessi, o meglio debbono differire così poco da rientrare nei limiti degli errori di osservazione. Supponiamo infatti che la molecola del composto racemico resti inalterata, allora l'abbassamento termometrico dovrà essere, rispetto alla concentrazione, metà di quello che sarebbe se si scindesse in due molecole di potere rotatorio opposto; ma dall'altro lato se questa scissione avviene, la molecola destrogira andrà ad au-

(1) Annalen, Suppl. V, 286.

(2) Annalen, 129, 187.

(3) Berichte, 18, 1176.

mentare il solvente, senza per altro modificare sensibilmente la proporzione, e si avrà l'abbassamento prodotto dall'altra molecola, cioè da un peso metà di sostanza, e quindi le cose apparentemente si passeranno dallo stesso modo, cioè come se si trattasse di una sostanza a peso molecolare doppio.

Le nostre esperienze adunque anziché risolvere, come ci eravamo in principio illusi, lasciano il problema nello stesso stato di prima. Il fatto però che i composti racemici hanno un punto di fusione sempre ben determinato e spesso più elevato dei loro componenti, è prova che i composti racemici non solo allo stato solido, ma anche allo stato di fusione e senza essere diluiti in un liquido o in un gaz (!) hanno la molecola complessa, perchè ove così non fosse, avverata la fusione, il racemato dovrebbe comportarsi come un miscuglio ed il suo punto di fusione e solidificazione dovrebbe essere molto al di sotto di quello dei suoi componenti.

Premesso ciò, crediamo sempre utile riferire le esperienze compiute, le quali se non altro rappresentano lo studio sommario di un nuovo solvente.

I. Esperienze adoperando l'etere bietilbicetildestrotartrico quale solvente.

Toluol.

Punto di congelamento del solvente 65°,95.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare
1	0,462	0,55	1,190	109,48
2	1,230	1,60	1,300	119,60
3	2,797	3,29	1,176	108,19
4	4,993	5,55	1,111	102,21
5	5,925	6,79	1,146	105,43
6	6,911	7,27	1,051	96,69
7	8,528	8,57	1,007	92,64
8	11,235	9,80	0,872	80,22
9	16,338	15,33	0,944	86,32

Paraxilene

Punto di congelamento del solvente 65°,90.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare
10	0,407	0,62	1,523	161,12
11	0,793	1,00	1,226	146,88
12	1,329	1,44	1,083	114,00
13	2,149	2,40	1,116	122,96
14	3,562	3,78	1,061	112,36
15	3,253	5,44	1,041	109,18
16	6,407	6,50	1,014	107,48

(1) Bennert (Berichte XVIII, p. 1399) trovò che la densità di vapore del racemato bietilico nel vapore di benzoato di amile, è semplice.

Naftalina

Punto di congelamento del solvente 60°,01.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
17	0,381	0,38	0,997	127,51
18	1,801	1,78	0,993	127,10
19	2,692	2,65	0,985	126,08
20	3,949	3,87	0,980	125,40
21	6,533	5,76	0,881	112,76

Nitrobenzina

Punto di congelamento del solvente 65°,95.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
22	0,376	0,54	1,461	179,60
23	0,956	1,10	1,150	141,45
24	1,937	2,21	1,139	140,09
25	2,831	2,96	1,045	128,53
26	4,439	4,61	1,038	127,07
27	6,520	6,34	0,972	119,55
28	7,358	6,90	0,915	112,54
29	8,400	7,99	0,905	111,71
30	10,068	9,50	0,943	115,98
31	12,500	10,34	0,827	101,72
32	13,181	11,85	0,823	101,22
33	14,077	12,13	0,862	106,02
34	16,446	13,55	0,823	101,22

Ossalato etilico.

Punto di congelamento del solvente 65°,97.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
35	0,405	0,44	1,086	158,55
36	0,968	1,00	1,032	151,67
37	1,927	1,78	0,923	134,75
38	3,443	2,94	0,853	124,59
39	5,503	4,70	0,854	124,66
40	6,307	5,02	0,795	116,07

Etere bietilico dell'acido acetil malico.

Punto di congelamento del solvente 66°,04.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
41	0,508	0,38	0,753	174,69
42	1,643	1,01	0,614	144,44
43	2,776	1,73	0,625	145,00
44	4,031	2,35	0,582	134,95
45	5,204	2,89	0,555	128,76
46	6,295	3,56	0,565	131,08
47	7,168	3,90	0,544	126,84
48	8,012	4,56	0,569	132,08

Per dedurre da questi dati la costante d'abbassamento molecolare nell'etere biacetilbietiltartrico, bisogna prima di tutto considerare che le esperienze con toluene e con lo xilene sono poco attendibili trattandosi di sostanze il cui punto di ebollizione è assai vicino a quello di fusione del solvente. Per le altre sostanze si ha:

Naftalina — media delle esp. n. 17 a 20	126,5
Nitrobenzina — media delle esp. 23 a 26	134,5
Ossalato etilico — media delle esp. 36 a 38	137,0
Etere biacetilmalico — media delle esp. 42 a 48.	134,7
Media generale	133,2

II. Esperienze col derivato racemico.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
49	1,611	0,47	0,291	85,22
50	2,791	0,70	0,250	71,53
51	3,684	0,92	0,249	72,21
52	5,605	1,27	0,241	68,92
53	6,803	1,62	0,235	67,21
54	7,517	1,72	0,229	65,49
55	9,040	2,07	0,217	62,06
56	14,754	2,99	0,202	57,72
57	15,107	3,17	0,209	59,77

III. Comportamento in altri solventi.

Etere bietilico dell'acido diacetil racemico in benzina.

Punto di congelamento del solvente 5°,68.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
58	2,225	0,40	0,179	50,194
59	3,557	0,64	0,179	50,194
60	3,902	0,715	0,183	52,338
61	6,427	1,17	0,182	52,052
62	15,348	2,77	0,180	51,480

L'abbassamento molecolare venne calcolato prendendo per peso molecolare il valore 286 corrispondente alla molecola semplice.

Etere bietilico dell'acido diacetil destro tartrico in benzina.

N. d'ord.	concentr.	abbass. termom.	coeff. abbassam.	abbassam. molecolare.
63	2,713	0,54	0,199	56,91
64	2,918	0,56	0,191	54,62
65	4,577	0,74	0,161	46,04