

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCIV.

1897

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VI.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1897

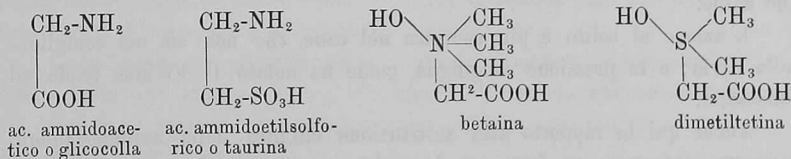
quello della canfora. Esse difatti producono paralisi nelle rane e convulsioni epilettiformi nei conigli e nei cani. L'azione che è duratura nelle rane, è invece passeggera nei mammiferi i quali dopo parecchi accessi epilettici possono benissimo rimettersi in poco tempo. Lasciando poi da parte l'aminocanfora, noi vediamo che le due azine per la loro azione sulla funzione cardiaca, per la loro solubilità nell'acqua e per la loro possibile rapida introduzione in circolo per la via sottocutanea, possono prestare pronti ed eccellenti servigi alla terapia e in molti casi sostituire con molto vantaggio la canfora, anche avuto riguardo che sono inodori.

Ci proponiamo infatti di continuare questi studi sugli ammalati, per avere così la prova diretta delle eccellenti qualità finora riscontrate nei mammiferi.

**Chimica fisica.** — *Sopra l'energia di alcune basi a funzione mista.* Nota di G. CARRARA e U. ROSSI, presentata dal corrisp. NASINI.

Per basi a funzione mista intendiamo quelle che hanno nella stessa molecola un gruppo a funzione acida e un gruppo a funzione basica, come gli ammido acidi e composti analoghi. Queste sostanze in generale manifestano ora deboli proprietà basiche, ora deboli proprietà acide e qualche volta sono neutre per effetto, si dice, di una salificazione interna che avviene tra il gruppo a funzione acida e quello a funzione basica.

Esempi di questi tipi di sostanze sarebbero:



La glicocollo mostra ora un leggero carattere basico con la formazione di un cloridrato per addizione di HCl, ora un leggero carattere acido formando dei sali baritici. Malgrado ciò Erlenmeyer e Sigel (1) credono che spettino la formola chiusa che sotto esporremo. La conducibilità elettrica della glicocollo è piccolissima e tale da ritenerla dovuta all'acqua solvente (per  $\nu = 128$   $\mu_\nu = 0,306$ ). Ostwald dice che non si può chiamare acido nè ritenerla tale dal suo comportamento (2), il quale sarebbe piuttosto quello di un sale neutro. Più recentemente I. Sakurai (3) confermava questo modo

(1) Liebig's Annalen, CLXXVI, pag. 351.

(2) Journal für prakt. Chem., XXXII, 369; Zeitschr. f. Physikal. Chem., III, 189.

(3) Chem. Central Blatt, 1894, I, 1150.

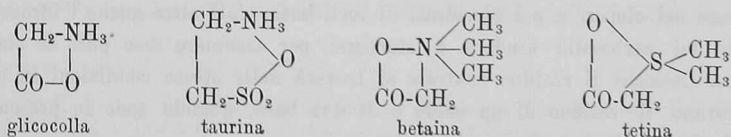
di vedere e riteneva egli pure la glicocolla come un nucleo chiuso ed estendeva questo modo di vedere, come avevano fatto del resto anche Erlenmeyer e Sigel, ad altri amminoacidi come l'acido asparaginic e l'asparagina. I. Walker (1) appoggiandosi alla conducibilità elettrica di alcuni suoi derivati, come il cloridrato, la fenilglicocolla ecc. e Tilden e Forster (2) alla reazione della glicocolla col cloruro di nitrosile, ritennero avere la glicocolla la formola aperta. I. Sakurai (3) però ritiene non sia stata detta ancora l'ultima parola sopra la conducibilità elettrica dei derivati della glicocolla, perchè questi per addizione d'acqua possono dare la catena aperta. Ci siamo estesi un poco sopra questa sostanza che rappresenta uno dei tipi delle basi a funzione mista delle quali intendiamo occuparci.

La taurina, contrariamente a quanto fa la glicocolla, non forma sali con gli acidi, ma si comporta come un debole acido essa stessa, formando sali con ossidi metallici. Anche per essa è stata proposta e oramai accettata generalmente la formola chiusa.

La betaina e la tetina hanno un comportamento neutro perchè se si fa agire sopra i loro cloruri o bromuri l'ossido d'argento, si ottiene una soluzione neutra, e se si lascia questa soluzione spontaneamente nel vuoto sopra l'acido solforico ad evaporare, si ottiene cristallizzato non più l'idrato di queste basi, ma l'anidride.

In ultima analisi è lo stesso fenomeno che si ammette succeda nella glicocolla e nella taurina solo che queste derivando dall'ammoniaca, il nucleo chiuso per effetto della salificazione interna può formarsi per semplice addizione senza supporre la formazione intermedia dell'acqua, mentre invece nella betaina e nelle tetine che derivano dagli ammonii o solfonii la salificazione interna non si può immaginare senza supporre una eliminazione di acqua.

Così dunque si vengono ad avere, invece delle basi a funzione mista, dei nuclei chiusi colle formole seguenti:



A conferma di questo modo di vedere abbiamo alcuni fatti, e cioè che il peso molecolare della glicocolla determinato da Curtius (4) e quello delle tetine determinato da uno di noi (5) porta ad ammettere per queste sostanze

(1) Chem. Central Blatt, 1894, I, 1151.

(2) Chem. Central Blatt, 1895, II, 30.

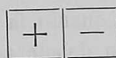
(3) Chem. Central Blatt, 1896, I, 800.

(4) Berichte XXIII, 3041.

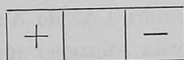
(5) G. Carrara, Gazzetta Chimica ital. XXIII, 1° 500.

in soluzione acquosa il peso molecolare semplice. Ciò indica che in queste sostanze non c'è ionizzazione, mentre se si volessero ammettere le formole prime sopra scritte ci sarebbero dei gruppi che, almeno per le tre ultime, dovrebbero dare una apprezzabile dissociazione e perciò un peso molecolare più piccolo di quello trovato.

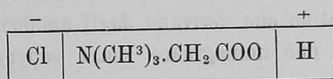
Dal punto di vista della teoria della dissociazione elettrolitica questo fenomeno di salificazione interna si presentava di un grandissimo interesse. Nel fenomeno della dissociazione degli elettroliti noi ci troviamo di fronte al fatto che la molecola si può, per la carica elettrica, dividere in due parti aventi cariche eguali ed opposte



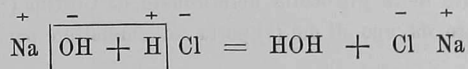
mentre la molecola di queste sostanze oltre che queste due parti ne contiene una terza neutra



La teoria può fino ad un certo punto prevedere il comportamento di queste interessanti sostanze in soluzione acquosa. Difatti, se prendiamo il caso pratico della betaina, per esempio, che supponiamo allo stato di cloridrato avremo



da una parte il cloro trovandosi unito ad un gruppo elettropositivo tenderà a staccarsi per assumere lo stato di ione e la molecola si dissocierà, come avviene nei cloruri e nei cloridrati di forti basi; dall'altra anche l'idrogeno acido del carbossile tenderà a staccarsi per assumere esso pure lo stato ionico. Cosicché il residuo centrale si troverà nelle stesse condizioni in cui si trovano il residuo di un acido e di una base, quando sono in presenza nella stessa soluzione formando acqua



cioè un non elettrolite. Nel caso della betaina sarà invece il sale interno o l'anidride quello che si formerà per effetto della reciproca neutralizzazione delle cariche elettriche uguali ed opposte. Eliminato questo termine medio

dall'equilibrio elettrico, l'ionizzazione <sup>(1)</sup> proseguirà rapidamente e sarà sostenuta dalle cariche elettriche eguali e contrarie del Cl e del H. Il risultato finale sarà la presenza in soluzione acquosa dell'acido cloridrico e dell'anidride.

Se poi supponiamo che per un momento in soluzione acquosa possa formarsi l'idrato di betaina, subito per effetto dell'ionizzazione si formerà acqua e anidride non elettrolite.

Queste le previsioni della teoria le quali darebbero ragione delle formole dedotte dal comportamento chimico di tali sostanze. Queste basi, dal punto di vista della loro energia in relazione col fenomeno della salificazione interna, sono state poco studiate con mezzi chimico-fisici. Senza parlare di alcune fatte incidentalmente e con intendimenti del tutto diversi, accenneremo solo alle determinazioni di conducibilità elettrica fatte da Bredig <sup>(2)</sup> del cloridrato di betaina. Il Bredig, avendo egli pure esaminato incidentalmente il cloridrato di questa sostanza, fa rilevare in una Nota l'interesse speciale che presentava la sua molecola; di avere cioè insieme una carica negativa e positiva che si neutralizzano mutuamente. Uno di noi <sup>(3)</sup>, descrivendo una nuova serie di composti del selenio, le selenetine, analoghe alle tetine, accennava all'importanza delle due opposte funzioni esistenti sulla molecola e si proponeva un confronto quantitativo.

Col presente lavoro abbiamo impreso appunto a studiare l'energia di qualcuna di queste basi, allo scopo di vedere quanto vi fosse di vero nelle previsioni della teoria, cercando poi, dal confronto con altre nelle quali non si poteva ammettere il fenomeno della salificazione interna, di vedere anche quale influenza questo fatto apportava all'energia della base e se fosse possibile stabilire con metodi chimico-fisici un criterio diagnostico di questa salificazione interna.

Lo studio dell'energia delle basi in generale è stato oggetto di numerose ricerche per parte di molti sperimentatori; rammenteremo i lavori di Warder <sup>(4)</sup>, Reicher <sup>(5)</sup>, Ostwald <sup>(6)</sup>, Will e Bredig <sup>(7)</sup>, Walker <sup>(8)</sup>, Bu-

<sup>(1)</sup> Il vocabolo ionizzazione lo adopero per indicare la formazione degli ioni secondo la teoria della dissociazione elettrolitica nel senso di Arrhenius, Ostwald, Nernst, e non nel senso usato da Lodge, Fitzgerald, Traube (vedi a questo proposito Berichte, XXV, pag. 2989) contrario ad essa. G. C.

<sup>(2)</sup> Bredig, Zeitschrift f. Physikal Chem., vol. XIII, pag. 323 (vedi nota).

<sup>(3)</sup> G. Carrara, Gazzetta chimica ital., XXIV, II, 1894.

<sup>(4)</sup> Amer. Chem. Journal, III, 5 e Berichte d. D. Chem. Gesell., XIV, pag. 1361, an. 1881.

<sup>(5)</sup> Liebig's Annalen, CCXXVIII, 257.

<sup>(6)</sup> Journal f. praktische Chemie, XXXV, 112.

<sup>(7)</sup> Berichte d. D. Chem. Gesell., XXI, 2777.

<sup>(8)</sup> Zeitschrift f. physikal. Chem., IV, 319.



gayzki (1), Lellmann e suoi scolari (2), Bredig (3), Walker e Aston (4), Myers (5) ecc.

I metodi adattati nelle determinazioni sono diversi, ma quelli che hanno dato i migliori risultati per le basi deboli, come appare principalmente dai lavori di Ostwald, Walker, Bredig sopra citati, sono la misura della conducibilità elettrica e quella dell'idrolisi dei loro sali valutata per mezzo della catalisi dell'acetato di metile, o la velocità di saponificazione degli eteri con le basi stesse. Quest'ultimo metodo però per le basi molto deboli, come si dimostravano quelle che noi imprendevamo a studiare, non era applicabile.

Ci siamo attenuti perciò ai primi due; abbiamo, cioè, prima determinato la conducibilità elettrica molecolare delle basi e di alcuni loro sali, cloruri e bromuri; usando il solito metodo di Kohlrausch delle correnti alternate e telefono; poi la catalisi dell'acetato di metile per mezzo dei sali di queste basi.

Le sostanze vennero preparate in laboratorio, ad eccezione del cloridrato di betaina che proveniva dalla fabbrica Kahlbaum; tutte vennero analizzate per garanzia della loro purezza. Una vera difficoltà si incontra nella preparazione delle basi dai loro cloruri e bromuri con ossido d'argento umido. Per eliminare le ultime tracce di alogeno occorre sempre un piccolo eccesso di ossido d'argento, il quale si scioglie un poco nella soluzione della base, e se si tenta di precipitarlo con la corrispondente quantità di acido cloridrico, si arriva ad un punto nel quale, forse per la solubilità del cloruro o bromuro d'argento nella base, una piccola quantità di cloro o d'argento permane. In questo caso noi lasciavamo evaporare la soluzione nel vuoto sopra l'acido solforico e il residuo lo riprendevamo con alcool assoluto, allora l'argento restava indisciolto.

#### CONDUCIBILITÀ ELETTRICA.

Assieme ai nostri risultati riporteremo quelli che si trovano nella letteratura sopra queste basi. Indicheremo con  $v$  il numero di litri in cui è sciolta la grammimolecola; con  $M_v$  la conducibilità molecolare osservata sottraendovi prima quella che spetta all'acqua solvente. Per il calcolo abbiamo adoperato la formula adottata da Bredig e della quale diamo ragione più sotto.

La conducibilità direttamente osservata di un sale idroliticamente dissociato  $M_v$  è uguale alla somma delle conducibilità della parte del sale non

(1) *Ib.*, VIII, 398.

(2) *Liebig's Annalen*, CCLX, CCLXIII, CCLXXIV.

(3) *Zeitschrift f. physikal. Chem.*, XIII, 289.

(4) *Journal of Chem. Soc.*, an. 1895, 576-586.

(5) *Rec. trav. chim. Pays-Bas* XII, 315-329.

idrolizzato e della conducibilità della parte di acido idrolizzato. Se  $x$  è la frazione idrolizzata, e  $\mu_v$  la conducibilità del sale per quella diluizione, si avrà, nel caso che si studi un cloridrato, essendo  $\mu_{\text{HCl}}$  la conducibilità limite dell'acido cloridrico (1)

$$M_v = (1 - x) \mu_v + x \mu_{\text{HCl}}$$

cioè

$$x = \frac{M_v - \mu_v}{\mu_{\text{HCl}} - \mu_v} \quad (\text{I})$$

Ora l'espressione dell'equazione fondamentale di Guldberg e Waage sopra le masse attive, cioè che il coefficiente di affinità è proporzionale alle masse attive

$$K \cdot p \cdot q = K_1 p_1 q_1$$

dove  $K$  e  $K_1$  sono le costanti d'affinità e  $p q p_1 q_1$  sono le masse attive, si può trasformare nell'altra: i coefficienti di affinità o di dissociazione sono proporzionali alla dissociazione nell'unità di volume.

Nel caso dell'idrolisi di un sale le masse attive, o dissociazioni attive, sono quelle dell'acido e della base formatisi, del sale non scomposto e dell'acqua. Perciò

$$(2) \quad K (\text{acido attivo}) x (\text{base attiva}) = K_1 (\text{sale attivo}) x (\text{acqua attiva})$$

$$\frac{K}{K_1} = \frac{\text{sale att. } x \text{ acq. att.}}{\text{ac. att. } x \text{ base att.}}$$

E poichè l'acido e la base variano nello stesso rapporto rispetto alla molecola salina, l'equazione è stata ridotta da Arrhenius alla formola generale

$$(3) \quad \frac{K_3}{K_4} = \frac{v(1-x)}{x^2} \quad (\text{II})$$

in cui  $v$  è la diluizione dei cloridrati o dei bromidrati in litri per grammi-molecola;  $x$  il grado di idrolisi per una molecola di sale;  $K_3$  la costante d'affinità o di dissociazione della base debole sotto forma di cloridrato o di bromidrato;  $K_4$  la costante d'affinità o di dissociazione dell'acqua. Introducendo nella (II) il valore di  $x$  che, come vedremo, si può avere dalla (I) potremo calcolare il rapporto  $\frac{K_3}{K_4}$  che deve essere costante.

(1) Veramente sarebbe meglio introdurre il valore della conducibilità molecolare dell'acido cloridrico a  $v$ ; ma, essendo gli acidi cloridrico e bromidrico acidi quasi completamente dissociati anche a piccole diluizioni, si può introdurre un valore medio, o, come abbiamo fatto noi, il valore limite.

(2) Walker, Zeitschrift f. physikal. Chem., IV, pag. 317.

(3) Bredig, Zeitschrift f. physikal. Chem., XIII, pag. 331.

Nella (I) esiste l'incognita  $\mu_v$  conducibilità del sale supposto non idrolizzato. Questa conducibilità, in alcuni casi studiati da Bredig, venne determinata aggiungendo un eccesso di base libera al sale per impedire l'idrolisi.

Noi l'abbiamo calcolata basandoci sopra l'osservazione fatta per la prima volta da Ostwald <sup>(1)</sup> per gli anioni e confermata da Bredig <sup>(2)</sup> per i cationi, che ioni aventi un numero superiore a 12 atomi possiedono una velocità di migrazione, la quale non dipende in modo apprezzabile dalla natura degli atomi, ma solo dal loro numero e le differenze sono tanto più piccole quanto più grande è il numero d'atomi. Cosicché si può ritenere che la velocità di migrazione dei cationi delle basi da noi esaminate oscilla di poco intorno a 35. Esiste qualche eccezione specialmente per il primo termine delle serie, il quale ha ordinariamente una velocità di migrazione più elevata; così per esempio  $N(CH_3)_4 = 43.6$  mentre  $NCH_3(C_2H_5)_2H = 35.8$ ,  $N(C_2H_5)_4 = 32.8$ . Questo caso ci si presentava per la dimetiltetina; però noi abbiamo girato la difficoltà nel seguente modo.

La velocità di migrazione del betainione dedotta dai numeri di Bredig è 42.8, quella del tetrametilammonione corrisponde a 43.6; lo stesso rapporto probabilmente esisterà fra il dimetiltetinio e il trimetilsolfinio e si avrà perciò

$$S(CH_3)_3 = 47.6 \quad S(CH_3)_2 \cdot CH_2COOH = 46.7$$

La velocità di migrazione del catione addizionata a quella dell'anione, per il Cl = 70.2 e per il Br = 73, ci diede la conducibilità limite, e da questa, tenendo conto delle diminuzioni medie apportate alla conducibilità limite dall'aumentare della concentrazione nei sali sodici e nei cloridrati delle basi studiate da Bredig, si ricavarono i valori di  $\mu_v$ .

Nei lavori di Bredig pel valore di  $\mu_{HCl}$  venne preso 383, in quello di Walker 375. Noi, malgrado l'osservazione fatta in nota precedentemente, abbiamo preso il valore che risulta dalla somma della velocità di migrazione degli anioni Cl o Br con quella dell'H che è 325. In altri termini noi abbiamo adottato il valore 395.2 per HCl e 398 per HBr invece che i valori sperimentali medi adottati da Walker (375) e da Bredig (383). I valori di  $x$  riescono così un po' più piccoli; ma le conclusioni generali non variano; molto più che si tratta di calcoli approssimati. Sia che si calcoli  $\mu_{HCl}$  come valore medio o come valore limite, sia che si ottenga  $\mu_v$  impedendo l'idrolisi con un eccesso di base o che si calcoli in base alle regolarità osservate da Ostwald e Bredig, non si può mai tener conto dell'azione reciproca delle due sostanze, acido e sale, avente un ione a comune: azione che diviene ancora più complessa quando la base contiene a sua volta un idrogeno acido.

<sup>(1)</sup> Zeitschrift f. physikal. Chem., II, 850.

<sup>(2)</sup> Loco citato.