

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI
ANNO CCXCVI.

1899

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VIII.

1° SEMESTRE



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1899

secondario (1). La parte principale della reazione è non cristallizzabile, fatta bollire a ricadere con acido cloridrico, sviluppa acido formico, e tirando a secco la soluzione e il residuo cristallizzandolo dall'alcool, si ottiene il cloridrato di tetrazolina in belle lamine trasparenti fus. a 150°. Forma un cloroplatinato che dà facilmente la reazione di Anderson. Questi sali analizzati dettero numeri concordanti colle formule. La base libera non è stata ancora separata. Le presenti ricerche verranno continuate ed in altro periodico darò il resoconto dei risultati ottenuti.

Chimica. — *Sui fenomeni criodratrici nelle soluzioni degli isomeri enantiomorfi.* Nota di GIUSEPPE BRUNI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una recente interessante pubblicazione di H. W. Bakkuis-Roozeboom (2) vengono raccolte ed esposte sistematicamente le considerazioni teoriche, in base alle quali da certe proprietà fisiche delle miscele di isomeri ottici si può decidere se in esse si abbiano presenti o veri composti racemici, o conglomerati inattivi, o cristalli misti pseudo-racemici.

L'utilità di questo lavoro ed i servizi che esso potrà rendere alla chimica organica sono notevoli, poichè a considerazioni più o meno empiriche potranno essere sostituiti ragionamenti strettamente rigorosi basati sulla regola delle fasi.

Fra le proprietà fisiche che possono essere utilizzate come criterio per decidere le questioni suesposte, vengono applicate da Roozeboom la solubilità ed i punti di fusione. Vi sono però altri fenomeni che a questi strettamente si connettono e che possono pure utilmente servire come criterio in simili casi. Sono questi i fenomeni criodratrici.

In un mio precedente lavoro (3) ho dimostrato come l'andamento delle curve di saturazione (congelamento o solubilità) nelle miscele binarie, e quello delle curve criodratriche nelle miscele ternarie corrispondenti, siano perfetta-

(1) Questa sostanza corrisponde per i risultati analitici e pel peso molecolare, determinato col metodo ebulliscopico, alla formula $C^4N^4H^4$ e sembra essere un derivato tetrazolinico. Tra i prodotti secondari della reazione si trova pure del triazolo, la cui formazione ben si spiega tenuto conto di un po' d'ammoniaca che si ha nel riscaldamento della diformilidrazide. Prendo occasione da questa Nota per annunciare che, seguitando le mie ricerche sulla sintesi dei triazoli per azione delle idrazidi sulle amidi, ho già ottenuto il trifeniltriazolo; il *c* difeniltriazolo; i due *n* fenil-*c* metiltriazoli ed i non ancora conosciuti *c* feniltriazolo f. 117°; il *c* dimeniltriazolo f. 140°, b. 268°; l'*n* fenil-*c* dimetiltriazolo f. 43° b. 281°, e l'*n* feniltriazolo simmetrico f. 119°.

(2) Berl. Berichte XXXII, 537.

(3) Atti di questa Accademia, 1898, 2° sem. 198; Gazz. chim. ital. XXVIII, II, 508.

mente analoghi. Ciò è una conseguenza naturale del fatto che nei due casi si hanno sistemi che, secondo la regola delle fasi, presentano lo stesso grado di varianza, sistemi che si potrebbero dire equivarianti.

Da ciò segue pure che i fenomeni di congelamento in un sistema binario e quelli di solubilità in un sistema ternario non sono confrontabili, presentando questi ultimi manifestamente un grado superiore di varianza. Infatti in entrambi questi sistemi è presente lo stesso numero di fasi, mentre nel sistema ternario esiste un componente indipendente in più.

Volendo quindi servirsi dei fenomeni di solubilità nei sistemi ternarii, si devono considerare non le ordinarie curve in cui la solubilità è espressa in funzione della temperatura; ma bensì (come fa Roozeboom) isoterme di solubilità.

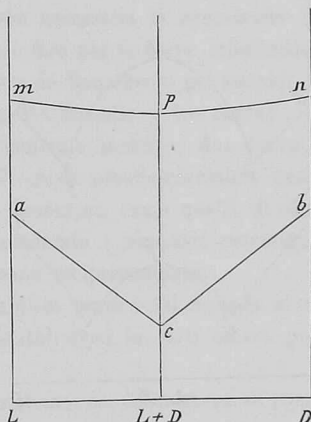


FIG. 1.

I ragionamenti di Roozeboom sulle curve di congelamento sono invece completamente estendibili alle curve criodratriche nei sistemi ternarii. Nelle deduzioni che seguono userò il sistema di rappresentazione grafica (fig. 1^a e 2^a) già usato in un mio lavoro sopra citato.

Sull'asse delle ascisse vengono riferiti i rapporti nei quali i due isomeri enantiomorfi si trovano fra di loro nella miscela, senza tener conto della quantità del solvente. Sull'asse delle ordinate vengono portate le temperature. Dall'andamento delle curve criodratriche può agevolmente dedursi se si abbia un vero composto racemico, oppure un conglomerato inattivo, oppure dei cristalli misti pseudo-racemici. Questi andamenti corrisponderanno evidentemente in modo completo a quelli descritti nei casi I, II, IV, del mio già citato lavoro; ed i ragionamenti che seguono sono anzi già implicitamente contenuti in esso.

La soluzione nella quale si abbia il composto racemico od il conglomerato inattivo sarà rappresentata dalla retta parallela all'asse delle ordinate e che taglia per metà l'asse delle ascisse. E la curva, qualunque sia la sua forma, sarà divisa da questa retta in modo perfettamente simmetrico.

Nel caso che non si tratti di un vero composto racemico, ma bensì di un conglomerato inattivo, la curva assumerà l'andamento *acb* (fig. 1^a); *a* e *b* saranno i due punti criodratichi dei due isomeri enantiomorfi i quali si troveranno alla stessa temperatura; da ognuno di essi aggiungendo alla soluzione porzioni crescenti dell'isomero, si arriverà al punto *c* che si troverà a temperatura più bassa.

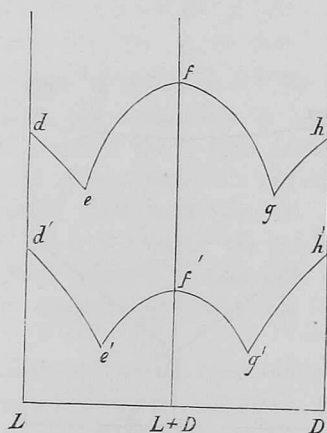


FIG. 2

Nel caso invece che si abbia un vero composto racemico la curva assumerà uno dei due andamenti della fig. 2^a, in cui sono previsti i due casi che il composto racemico (essendo più o meno solubile dei due componenti) abbia un punto criodratico più basso o rispettivamente più elevato di essi.

Quando si constati l'ultimo caso — come nella curva *defgh* — ciò è già evidentemente un indizio sicuro dell'esistenza di un vero composto racemico. Qualora invece — come nella curva *d'e'f'g'h'* — il punto criodratico del composto sia più basso diventa necessario uno studio ulteriore della curva. L'andamento sarà però nei due casi essenzialmente simile. Si avranno cioè non più uno ma due punti di minimo, punti criodratichi doppi nei quali sussistono, come fasi solide accanto al ghiaccio, il composto racemico ed uno dei due isomeri enantiomorfi.

Il criterio quindi da usare nella risoluzione del problema propostosi è il seguente: se aggiungendo alla soluzione criodratrice del composto o del conglomerato inattivo un eccesso di uno dei due componenti si ha un abbassamento ulteriore (fig. 2^a curve $fe, fg; f'e', f'g'$) si ha presente un vero composto racemico; se invece le soluzioni che contengono in eccesso uno dei due componenti hanno punti criodratici più elevati (fig. 1^a curve ca, ch) si ha invece un semplice conglomerato inattivo.

Un altro caso può darsi, e cioè che si formino dei cristalli misti pseudo-racemici. In tal caso, ove questi cristalli misti possano esistere in tutte le proporzioni, si avrà una sola curva continua decorrente fra i due punti criodratici dei due isomeri emantiomorfi (fig. 1^a curva mpn) e che sarà come tutte le precedenti perfettamente simmetrica. Questa curva si allontanerà in generale assai poco dalla retta orizzontale congiungente i due punti estremi. In un tal caso sarà però necessaria la conoscenza di tutta la curva.

Concludendo, si può fare per le curve criodratiche nei sistemi ternarii la stessa classificazione fatta da Roozeboom pei sistemi binarii. Si avranno cioè:

1. per un composto racemico: tre curve;
2. per un conglomerato inattivo: due curve;
3. per i cristalli misti pseudo-racemici: una sola curva.

Naturalmente tali fenomeni, come quelli di congelamento, si complicano se alle temperature considerate i composti racemici, i conglomerati ed i cristalli misti si trasformano reciprocamente.

Quanto all'applicabilità pratica del metodo, si vede facilmente come esso possa in molti casi sostituirsi ed in certi essere preferibile a quelli proposti da Roozeboom.

Infatti lo studio sistematico delle curve di congelamento richiede quantità relativamente considerevoli di sostanza che non sono sempre a disposizione dello sperimentatore, ed esso non sarà più applicabile nei casi non infrequenti di composti che nel fondere si decompongano. Lo studio delle isoterme di solubilità presenta poi sempre certe difficoltà sperimentali. L'esame delle temperature criodratiche non presenta invece nessuna di tali difficoltà, purchè si abbia cura di scegliere un solvente nel quale i composti di cui si tratta siano abbastanza ma non troppo solubili.

Dei metodi che possono usarsi nelle determinazioni delle temperature criodratiche parlerò più diffusamente in altro luogo, ed in tale occasione esporrò pure opportuni esempî sperimentali atti a verificare e ad illustrare le regole poste più sopra.

Chimica. — *Studi intorno alla costituzione degli alcaloidi del melagrano.* Nota di A. PICCININI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.