

SULLA DISSOCIAZIONE ELETTROLITICA IN RELAZIONE COL POTERE
ROTATORIO OTTICO; DI G. CARRARA.

(*Rendiconti della R. Acc. dei Lincei* Vol. 2, Ser. 4, 1893).

Largo sunto dell' A.

L'autore parte dall'enunciato di W. Nernst: sali i quali contengono un'ione otticamente attivo debbono avere potere rotatorio uguale quando si trovano allo stato di completa dissociazione in soluzioni equivalenti; e accenna all'importanza che la conferma sperimentale può avere in appoggio alla teoria della dissociazione elettrolitica. Dà poi una scorsa ai lavori che misero in evidenza il comportamento ottico dei sali di un acido o di una base attiva. Accenna così ai lavori di Landolt, sopra i tartrati di $\text{Li} - \text{NH}_4$, $\text{Na} - \text{K}$, dai quali risulta che i due tipi di sali acidi e neutri hanno in soluzione acquosa diluita un potere rotatorio molecolare eguale; ai lavori di Oudemans sopra i sali degli alcaloidi delle chine per i quali risulta che il potere rotatorio specifico in soluzione acquosa è uguale per ogni sale e indipendente dai caratteri chimici dell'acido; ai lavori di Tikoeiner sui sali di brucina, stricnina, morfina e codeina; riassume quindi gli altri lavori di Oudemans sugli acidi chinico e podocarpinico; quelli di Schneider sull'acido malico e sui malati; di Hortmann sull'acido canforico ed i suoi sali; tutti lavori fatti nello stesso indirizzo e che conducono agli stessi risultati. Dopo di ciò l'Autore porta un contributo all'argomento determinando il potere rotatorio di alcuni sali di una base di comportamento assai strano. Questa base è la nicotina; come è noto essa è fortemente levogira $[\alpha]_D = -161.55$; in soluzione acquosa il suo potere rotatorio specifico va diminuendo rapidamente con la concentrazione cosicchè per $c = 9.0152$ si ha $[\alpha]_D = -75.53$. I sali suoi in soluzione acquosa hanno un piccolo potere rotatorio a destra mentre in soluzione alcoolica deviano a sinistra. Il potere

rotatorio del solfato fu studiato da P. Schwebel ¹⁾ il quale trovò le seguenti equazioni generali dove q esprime il % di acqua: l'autore poi ha calcolato il valore per $q = 100$, cioè per soluzioni infinitamente diluite.

$$\text{Solfato di nicotina } (C_{10}H_{14}N_2)_2 \cdot H_2SO_4 \\ [\alpha]_D = + 19.77 - 0.05911 q; [\alpha]_D (q=100) = + 13.86.$$

$$\text{Cloridrato di nicotina } (C_{10}H_{14}N_2 \cdot HCl) \\ [\alpha]_D = + 51.50 - 0.7931 q + 0.004238 q^2; [\alpha]_D (q=100) = + 14.37.$$

$$\text{Acetato di nicotina } (C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_2H_3O_2) \\ [\alpha]_D = + 49.680 - 0.6189 q + 0.002542 q^2; [\alpha]_D (q=100) = + 13.21.$$

L'A. ha determinato il potere rotatorio di tre sali di nicotina, due formati da acidi minerali forti, bromidrico e nitrico, ed uno da un acido organico, il propionico, il quale è dei più deboli fra i primi termini della serie grassa, come appare dal lavoro di Ostwald sulla conducibilità elettrica delle sue soluzioni: $K = 0.00134$ ²⁾). E ciò appunto per vedere se esisteva una differenza tra i sali formati da acidi di energia diversa, cioè diversamente dissociati in soluzione. Il metodo seguito in queste determinazioni e per preparare i sali è analogo a quello di Schwebel, cioè neutralizzazione esatta di un certo volume di soluzione di nicotina di concentrazione nota col volume corrispondente di acido titolato, portando poi la mescolanza a volume determinato. Si poterono così esaminare al polarimetro soluzioni equimolecolari dei sali.

Le osservazioni ottiche vennero fatte con un eccellente polarimetro a penombre Landolt-Lippich della fabbrica Schmidt e Haensch di Berlino. Questo strumento permette l'approssimazione di un centesimo di grado.

Ecco i risultati ottenuti:

$$\text{Bromidrato di nicotina } (C_{10}H_{14}N_2 \cdot HBr) \\ [\alpha]_D (c=9.00) = + 12.17.$$

1) Berl. Ber. XV, pag. 2850, anno 1882.

2) W. Ostwald. *Über die Affinitätsgrößen organischer Säuren und ihre Beziehungen zur Zusammensetzung und Constitution derselben*. Leipzig 1889.

Nitrato di nicotina ($C_{10}H_{14}N_2 \cdot NHO_3$)

$$[\alpha]_D (c=8,34) = + 12,58.$$

Propionato di nicotina ($C_{10}H_{14}N_2 \cdot C_3H_7O_2$)

$$[\alpha]_D (c=8,74) = + 12,18.$$

Schwebel per concentrazioni piccole aveva trovato:

$$\text{Cloridrato } [\alpha]_D (\rho=9,988) = 14,44. \quad \text{Solfato } [\alpha]_D (\rho=9,946) = 14,52.$$

$$\text{Acetato } [\alpha]_D (\rho=4,856) = 13,81,$$

Tenuto conto delle difficoltà sperimentali che vi sono nell'esame di soluzioni diluite di sali di nicotina, per il colore e l'opalescenza della soluzione, si possono ritenere questi numeri come molto concordanti fra loro.

Ai fatti sopra accennati aggiunge alcuni altri, la cui illustrazione si trova in un lavoro del dott. Zecchini, eseguito nello stesso laboratorio ed ora in corso di pubblicazione. Il dott. Zecchini ha esaminato il potere rotatorio di alcuni sali di coniina tanto in soluzione alcoolica che in soluzione acquosa ed ha trovato:

In soluzione acquosa il cloridrato di coniina dà $[\alpha]_D = + 0,27$; il bromidrato di coniina sempre in soluzione acquosa dà $[\alpha]_D = + 0,27$.

In soluzione alcoolica invece il cloridrato avrebbe un potere rotatorio $[\alpha]_D = + 4,56$; il bromidrato in soluzione alcoolica avrebbe $[\alpha]_D = + 4,28$.

Riassumendo la questione, sembra all'autore che ci sieno delle ragioni pro e delle ragioni contro alla ipotesi che il potere rotatorio dei sali degli acidi e delle basi attive in soluzione dipenda dalla dissociazione elettrolitica.

Prima di tutto c'è il fatto, che sembra bene accertato, che i sali attivi in soluzione acquosa, si riferiscano essi ad un acido o ad una base attiva, hanno lo stesso potere rotatorio, ove in modo opportuno si facciano i confronti. Considerando le grandi variazioni che subisce il potere rotatorio col mutare del solvente e colla concentrazione l'importanza di questo fatto è innegabile, e non vi ha dubbio che la teoria della dissociazione elettrolitica sia qui d'accordo col fatto e ne dia una razionale spiegazione.

Secondo l'autore le obiezioni che si possono fare sono diverse. In primo luogo il potere rotatorio dell'acido o della base in soluzione diluita dovrebbe essere uguale a quello dei sali; invece non è, per l'acido tartarico, per l'acido canforico, per l'acido malico e per le basi; però questa obiezione è più apparente che reale, visto che si tratta di acidi e di basi deboli e perciò poco dissociati in soluzione.

L'autore sta ora lavorando sul potere rotatorio dell'acido amilsolforico e de' suoi sali. Questo è un acido energico e, se la teoria è vera, esso in soluzione diluita deve avere lo stesso potere rotatorio dei suoi sali. Anche lo studio che ha intrapreso sopra i sali della diisoomilammmina e della trisoamilammmina, la prima delle quali è base assai energica, spera che gli darà buoni risultati.

Ma d'altra parte per l'acido chinico, che è un acido più debole del malico e del tartrico come risulta dalle determinazioni di Ostwald sulla conducibilità elettrica delle loro soluzioni acquose ¹⁾, si è trovato che l'acido ha lo stesso potere rotatorio dei suoi sali. L'autore si chiede se questa può essere un'obiezione e vi risponde negativamente perchè può darsi che l'acido abbia lo stesso potere rotatorio del suo ione e ciò gli sembra che non abbia nulla di strano. Un'altra obiezione si potrebbe trovare nei sali di coniina sopra citati, dove si vede che il bromidrato ed il cloridrato di coniina in soluzione alcoolica avrebbero lo stesso potere rotatorio: non sappiamo se qui si possa ammettere la dissociazione elettrolitica, e naturalmente si potrebbe pensare che è inutile ricorrere ad essa se non si può poi spiegare tutti i fatti analoghi; però è da notarsi che l'alcool essendo un solvente ossidrilico del tipo acqua può avere, ed ha realmente, con essa qualche analogia di comportamento.

L'obiezione più seria però sarebbe la seguente. Per molti sali di alcaloidi formati da acidi deboli e basi deboli, sembrerebbe spesso trattarsi prevalentemente di dissociazione idrolitica, cioè in base ed acido: in tal caso il fatto dell'egual potere rotatorio dei sali non si potrebbe spiegare se non ammettendo che essi vengano ad avere il potere rotatorio della base libera in

1) Journal für praktische Chemie XXXII, pag. 340-368.

soluzione. Però questo non è: e ciò specialmente risulta dal comportamento della nicotina, perchè mentre la base ha un fortissimo potere rotatorio a sinistra i sali lo hanno piccolissimo a destra.

La conclusione dunque secondo l'autore sarebbe: che mentre colla teoria della dissociazione elettrolitica si va in contro a qualche difficoltà, che la poca estensione delle nostre conoscenze sull'argomento non riesce ancora a spiegare, si ha però ragione del massimo numero di fatti ora conosciuti: invece ogni altra ipotesi è del tutto insufficiente.

INFLUENZA DEL MAGNETISMO E DELLE AZIONI MECCANICHE SUI
FENOMENI TERMOELETTRICI; NOTA DI ANGELO BATTELLI.

PARTE PRIMA

AZIONE DEL MAGNETISMO E DELLO STIRAMENTO SULL'EFFETTO THOMSON

I.

Magnetismo trasversale sull'effetto Thomson nel ferro.

I. Dalla irregolarità che avevo trovato nel comportamento del fenomeno Thomson nel ferro ¹⁾ irregolarità confermata poi dal Prof. Tait ²⁾, sono stato condotto ad esaminare se per caso talune delle modificazioni, a cui può andar soggetto il ferro col cambiare delle condizioni in cui si trova, o alcuni mutamenti per i quali esso fosse passato, non potessero dare un'interpretazione del fenomeno osservato. — Mi sono rivolto finora ad investigare quali variazioni può produrre sull'effetto Thomson la magnetizzazione sia longitudinale che trasversale, e lo stiramento.

Prevedendo già che col metodo usato nelle ricerche sopra citate non avrei potuto raggiungere con sicurezza lo scopo, ho

1) *Atti dell'Accad. delle scienze di Torino*, Vol. XXII, pag. 48 e pag. 539.

2) *Proceed. of. the Roy. Soc. of. Edin.* Mar. 1888, p. 127.