

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVIII.

1911

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

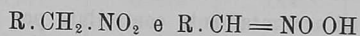
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1911

Chimica. — *Basicità degli acidi organici contenenti ossidrili alcoolici* (1). Nota di G. CALCAGNI e L. BERNARDINI, presentata dal Socio E. PATERNÒ.

Dopo lo studio di Ostwald (2) sulla grandezza di affinità degli acidi in generale, nessun'altro, per quanto sappia, ha cercato di determinare quale parte prendesse nelle reazioni l'ossidrile alcoolico degli ossiacidi organici.

È noto che la sostituzione di gruppi negativi ad atomi di idrogeno negli acidi aumenta la forza di questi; infatti la costante dissociazione assume valori sempre più elevati a mano a mano che crescono gli aggruppamenti negativi nella molecola. Anzi l'entrata di gruppi negativi anche in sostanze diverse dagli acidi conferisce un comportamento speciale agli idrogeni non sostituiti, cioè essi sono capaci di scambiarsi con un metallo. A queste sostanze è stato dato il nome di pseudoacidi da Hantzsch, il quale ha ammesso che in esse si presenti un fenomeno di desmotropia nel senso delle formole:



Finchè si sostituiscono gli atomi d'idrogeno in un acido organico con gruppi negativi diversi dagli OH, per es.: Cl, Br, NO<sub>2</sub> ecc., allora è facile comprendere che la loro azione si debba limitare a rinforzare la dissociazione dell'H carbossilico, o, tutto al più, a conferire proprietà acida ad un altro idrogeno della molecola. Ma quando introduciamo in un acido un OH, è evidente che l'idrogeno di questo già si trova nelle condizioni di scambiarsi con un metallo non solo, ma di passare anche allo stato di ione. Quindi oltre ad esercitare un'azione sull'H carbossilico, potrebbe a sua volta subire una identica azione; e mentre gli alcoli non sono capaci di mandare ioni H in soluzione, infatti non conducono la corrente elettrica, potrebbe ciò accadere quando si trovassero gli ossidrili alcoolici in una molecola in presenza di carbossili. Che i carbossili siano capaci di agire in questo senso lo dimostra il fatto che persino le immidi di acidi bibasici che hanno l'aggruppamento  $\begin{array}{l} \text{—CO} \\ \text{—CO} \end{array} > \text{NH}$ , possono sostituire l'H del gruppo NH con un metallo. Perciò era importante esaminare il comportamento di questi acidi verso le diverse basi; nessun metodo poteva servire bene come quello della conducibilità elettrica misurata a diverse diluizioni durante la neutralizzazione del-

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico della R. Università di Roma.

(2) Zeit. f. phys. Ch. 3, 170, 241, 369.

l'acido. La prima base adoperata per questo scopo è stata l'ammoniaca, base monoacida e debole, perchè più manifeste fossero le discontinuità sulle curve di neutralizzazione. Infatti nel caso di un acido monobasico dopo la formazione di un sale neutro, l'aumento successivo della base non apporterà forti aumenti della conducibilità, poichè la base è capace di dare pochi ioni  $\text{OH}'$ . Ma è nostra intenzione di adoperare qualche altra base più debole e biacida come per es.  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , la quale già è stata adoperata per l'acido lattico <sup>(1)</sup> che si dimostrò verso di essa come un acido bibasico.

Le posizioni che gli ossidrili possono assumere sono diversissime: possono far parte di un gruppo alcolico primario, o secondario, o terziario; possono essere più o meno vicino al gruppo carbossilico e perciò subire più o meno la sua azione; possono essere compresi fra più gruppi carbossilici come negli acidi malico, tartarico, citrico ecc. Perciò noi abbiamo creduto opportuno considerare separatamente tutti questi singoli casi, per arrivare a generalizzazioni più complete.

Ma il nostro esame si è esteso anche alla possibilità di titolare questi acidi con una base forte come la  $\text{KOH}$ , adoperando come indicatore la fenolftaleina. Perciò di tutti quegli acidi, che abbiamo potuto avere allo stato solido perfettamente puri e anidri, sono state preparate le soluzioni per pesata diretta e poi accuratamente controllate per titolazione con  $\text{KOH}$ .

Le norme osservate nella preparazione delle soluzioni sono quelle seguite già da uno di noi (l. c.).

La normalità degli acidi era calcolata esclusivamente in base al numero di carbossili contenuti nella molecola, per rendere il calcolo più semplice. Dopo la completa neutralizzazione si misuravano anche altre soluzioni con forti eccessi di  $\text{NH}_3$  per seguire oltre quel punto la curva e osservare se presentasse o no altre discontinuità.

Di ogni soluzione veniva misurata la conducibilità per cinque diluizioni successive (nelle tabelle  $v=1$  si riferisce alla diluizione di partenza). Le misure furono fatte a  $25^\circ$ ; le conducibilità sono le specifiche moltiplicate per  $10^3$ . Nelle rappresentazioni grafiche si sono prese come ascisse le concentrazioni in molecole di  $\text{NH}_3$  per una molecola di acido e come ordinate le conducibilità specifiche.

In questo primo lavoro esponiamo i risultati ottenuti nella graduale neutralizzazione degli acidi glicolico, lattico,  $\alpha$ -ossibutirrico, ossisobutirrico, malico, tartarico, e citrico con l'ammoniaca. Essi sono raccolti nelle seguenti tabelle e diagrammi:

(<sup>1</sup>) Acc. Lincei, vol. XIX, serie 5<sup>a</sup>, 2<sup>o</sup> sem., pag. 229, 1910.

TABELLA I.

*Conducibilità specifiche. Acido glicolico + NH<sub>3</sub>.*

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,5847	0,4073	0,2794	0,1871	0,1137
2	0,1333	0,5222	0,3559	0,2473	0,1695	0,1084
3	0,2667	0,5895	0,3652	0,2364	0,1574	0,09962
4	0,5333	0,8710	0,4799	0,2686	0,1582	0,09228
5	0,8000	1,230	0,6473	0,3394	0,1828	0,09685
6	1	1,507	0,7813	0,4126	0,2090	0,1099
7	1,200	1,583	0,8231	0,4373	0,2315	0,1232
8	1,467	1,571	0,8298	0,4355	0,2386	0,1299
9	1,734	1,590	0,8298	0,4408	0,2386	0,1311
10	1,867	1,577	0,8265	0,4350	0,2355	0,1268
11	2	1,589	0,8348	0,4444	0,2427	0,1329
12	2,134	1,575	0,8298	0,4426	0,2416	0,1336
13	2,400	1,590	0,8399	0,4444	0,2417	0,1330
14	2,534	1,596	0,8365	0,4408	0,2355	0,1274

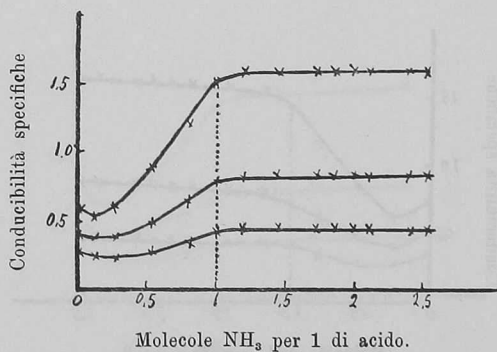


FIG. 1.



TABELLA II.

Conducibilità specifiche. Acido lattico + NH<sub>3</sub>.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,7401	0,5268	0,3615	0,2343	0,1372
2	0,1333	0,6559	0,4572	0,3195	0,2112	0,1208
3	0,2667	0,6375	0,4211	0,2830	0,1895	0,1114
4	0,5333	0,8402	0,4762	0,2792	0,1640	0,09341
5	0,8000	1,163	0,6176	0,3333	0,1808	0,09761
6	1	1,420	0,7384	0,3842	0,1971	0,1024
7	1,200	1,539	0,7904	0,4131	0,2194	0,1163
8	1,467	1,533	0,7969	0,4181	0,2327	0,1215
9	1,734	1,568	0,8168	0,4300	0,2258	0,1202
10	1,867	1,571	0,8200	0,4287	0,2294	0,1225
11	2	1,584	0,8235	0,4334	0,2304	0,1242
12	2,134	1,575	0,8233	0,4317	0,2344	0,1243
13	2,400	1,610	0,8335	0,4392	0,2347	0,1255
14	2,534	1,604	0,8402	0,4440	0,2365	0,1280

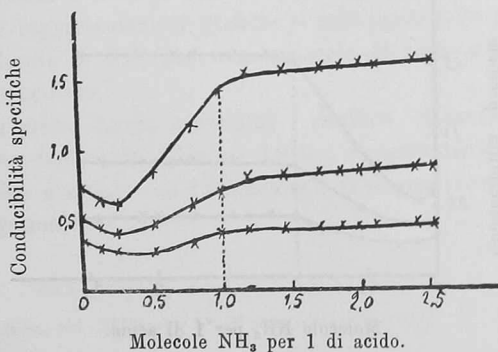


FIG. 2.

TABELLA III.

Conducibilità specifiche. Acido  $\alpha$ -ossibutirrico +  $\text{NH}_3$ .

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,8380	0,5539	0,3540	0,2275	0,1342
2	0,1333	0,6748	0,4532	0,2986	0,1919	0,1124
3	0,2667	0,6498	0,4140	0,2649	0,1708	0,1058
4	0,5333	0,8413	0,4663	0,2643	0,1550	0,09135
5	0,8000	1,139	0,6001	0,3154	0,1631	0,09060
6	1	1,378	0,7139	0,3671	0,1896	0,09975
7	1,200	1,464	0,7595	0,3949	0,2084	0,1102
8	1,467	1,504	0,7798	0,4074	0,2161	0,1176
9	1,734	1,621	0,8388	0,4394	0,2309	0,1292
10	1,867	(1,694)	(0,8828)	(0,4601)	0,2456	0,1287
11	2	(1,715)	(0,8997)	(0,4675)	0,2476	0,1317
12	2,134	1,501	0,7838	0,4132	0,2203	0,1172
13	2,400	1,564	0,8197	0,4298	0,2294	0,1229

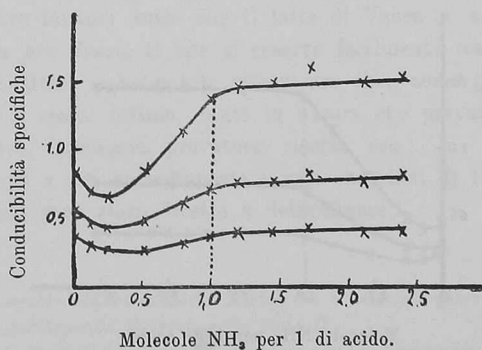


FIG. 3.

TABELLA IV.

Conducibilità specifiche. Acido isossibutirrico + NH<sub>3</sub>.

Numero	Molecole di base per una di acido	$v = 1$	2	4	8	16
1	0	0,4472	0,3083	0,2086	0,1385	0,08752
2	0,1333	0,4049	0,2709	0,1842	0,1242	0,08136
3	0,2667	0,5007	0,2977	0,1863	0,1188	0,07580
4	0,5333	0,7992	0,4283	0,2351	0,1331	0,07801
5	0,8000	1,140	0,5918	0,3079	0,1635	0,08805
6	1	1,389	0,7143	0,3629	0,1874	0,09967
7	1,200	1,430	0,7391	0,3841	0,2033	0,1089
8	1,467	1,443	0,7469	0,3905	0,2110	0,1120
9	1,734	1,439	0,7540	0,3952	0,2110	0,1125
10	1,867	1,452	0,7563	0,3992	0,2129	0,1137
11	2	1,470	0,7695	0,4119	0,2226	0,1197
12	2,134	1,467	0,7681	0,4066	0,2246	0,1188
13	2,400	1,471	0,7695	0,4050	0,2149	0,1150
14	2,534	1,477	0,7686	0,4083	0,2214	0,1186

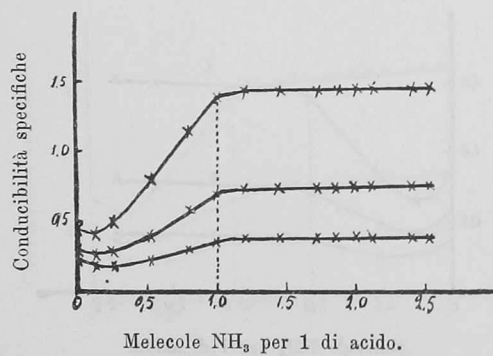


FIG. 4.