

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.

Si espongono in questa Nota i risultati sperimentali e le conclusioni sulla basicità degli alcool-acidi.

TABELLA V.
Conducibilità specifiche. Acido malico + NH₃.

| Numero | Molecole di base per una di acido | $v = 1$ | 2 | 4 | 8 | 16 |
|--------|-----------------------------------|---------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 0 | 0,5574 | 0,3802 | 0,2490 | 0,1577 | 0,09548 |
| 2 | 0,2778 | 0,4684 | 0,3129 | 0,2063 | 0,1315 | 0,08050 |
| 3 | 0,5555 | 0,5256 | 0,3148 | 0,1912 | 0,1176 | 0,07075 |
| 4 | 0,8333 | 0,6630 | 0,3632 | 0,2020 | 0,1163 | 0,06789 |
| 5 | 1,0 | 0,7634 | 0,4091 | 0,2200 | 0,1217 | 0,06906 |
| 6 | 1,111 | 0,8420 | 0,4489 | 0,2381 | 0,1298 | 0,07265 |
| 7 | 1,667 | 1,316 | 0,6901 | 0,3563 | 0,1861 | 0,09699 |
| 8 | 2,0 | 1,614 | 0,8451 | 0,4205 | 0,2218 | 0,1153 |
| 9 | 2,222 | 1,719 | 0,8958 | 0,4655 | 0,2412 | 0,1259 |
| 10 | 2,778 | 1,741 | 0,9062 | 0,4768 | 0,2486 | 0,1339 |
| 11 | 3,0 | 1,734 | 0,9062 | 0,4749 | 0,2507 | 0,1321 |
| 12 | 3,411 | 1,732 | 0,9062 | 0,4749 | 0,2497 | 0,1308 |
| 13 | 3,889 | 1,739 | 0,9164 | 0,4826 | 0,2551 | 0,1352 |
| 14 | 5,000 | 1,739 | 0,9147 | 0,4829 | 0,2572 | 0,1371 |

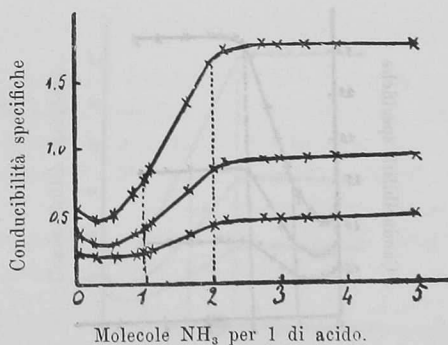


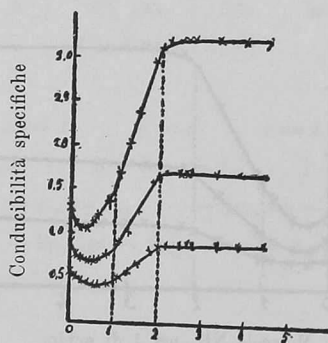
FIG. 5.

(1) V. Rendiconto precedente, pag. 264.

TABELLA VI.

Conducibilità specifiche. Acido tartarico + NH₃.

| Numero | Molecole di base per una di acido | $v = 1$ | 2 | 4 | 8 | 16 |
|--------|-----------------------------------|---------|--------|--------|--------|--------|
| 1 | 0 | 1,278 | 0,8609 | 0,5646 | 0,3594 | 0,2210 |
| 2 | 0,1389 | 1,128 | 0,7671 | 0,5100 | 0,3288 | 0,2047 |
| 3 | 0,2778 | 1,052 | 0,7102 | 0,4697 | 0,3048 | 0,1902 |
| 4 | 0,4167 | 1,063 | 0,6838 | 0,4421 | 0,2836 | 0,1755 |
| 5 | 0,5555 | 1,123 | 0,6849 | 0,4276 | 0,2685 | 0,1657 |
| 6 | 0,6667 | 1,190 | 0,7017 | 0,4242 | 0,2608 | 0,1575 |
| 7 | 0,8333 | 1,353 | 0,7610 | 0,4388 | 0,2596 | 0,1542 |
| 8 | 1,111 | 1,697 | 0,9142 | 0,4952 | 0,2758 | 0,1484 |
| 9 | 1,333 | 2,024 | 1,077 | 0,5722 | 0,3070 | 0,1680 |
| 10 | 1,556 | 2,379 | 1,258 | 0,6604 | 0,3465 | 0,1851 |
| 11 | 1,889 | 2,937 | 1,561 | 0,8188 | 0,4091 | 0,2191 |
| 12 | 2,0 | 3,106 | 1,650 | 0,8602 | 0,4455 | 0,2301 |
| 13 | 2,222 | 3,209 | 1,699 | 0,8842 | 0,4659 | 0,2414 |
| 14 | 2,500 | 3,209 | 1,699 | 0,8950 | 0,4679 | 0,2456 |
| 15 | 2,667 | 3,209 | 1,705 | 0,9029 | 0,4753 | 0,2492 |
| 16 | 2,778 | 3,222 | 1,705 | 0,8950 | 0,4640 | 0,2457 |
| 17 | 3,333 | 3,202 | 1,699 | 0,8961 | 0,4734 | 0,2499 |
| 18 | 3,889 | 3,204 | 1,705 | 0,8961 | 0,4736 | 0,2480 |
| 19 | 4,444 | 3,217 | 1,719 | 0,9069 | 0,4791 | 0,2535 |



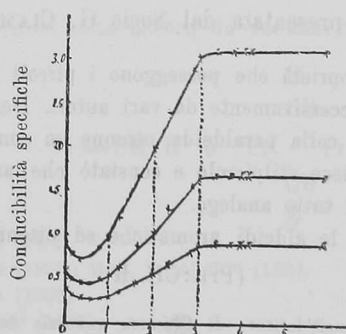
Molecole NH₃ per 1 di acido.

FIG. 6.

TABELLA VII.

Conducibilità specifiche. Acido citrico + NH₃.

| Numero | Molecole di base per una di acido | $v = 1$ | 2 | 4 | 8 | 16 |
|--------|-----------------------------------|---------|--------|--------|--------|---------|
| 1 | 0 | 0,8983 | 0,6031 | 0,3895 | 0,2441 | 0,1462 |
| 2 | 0,2083 | 0,7538 | 0,5088 | 0,3337 | 0,2119 | 0,1280 |
| 3 | 0,4167 | 0,7173 | 0,4587 | 0,2951 | 0,1850 | 0,1128 |
| 4 | 0,6250 | 0,7663 | 0,4562 | 0,2751 | 0,1686 | 0,1013 |
| 5 | 0,8333 | 0,8694 | 0,4829 | 0,2751 | 0,1600 | 0,09420 |
| 6 | 1,0 | 0,9808 | 0,5323 | 0,2905 | 0,1630 | 0,09288 |
| 7 | 1,25 | 1,218 | 0,6473 | 0,3426 | 0,1840 | 0,1013 |
| 8 | 1,667 | 1,662 | 0,8799 | 0,4574 | 0,2381 | 0,1259 |
| 9 | 2,0 | 1,992 | 1,069 | 0,5566 | 0,2920 | 0,1523 |
| 10 | 2,333 | 2,372 | 1,270 | 0,6680 | 0,3462 | 0,1806 |
| 11 | 2,833 | 2,876 | 1,552 | 0,8215 | 0,4302 | 0,2240 |
| 12 | 3,0 | 3,033 | 1,641 | 0,8693 | 0,4555 | 0,2371 |
| 13 | 3,411 | 3,116 | 1,683 | 0,8996 | 0,4741 | 0,2482 |
| 14 | 3,750 | 3,109 | 1,691 | 0,8996 | 0,4752 | 0,2482 |
| 15 | 4,0 | 3,123 | 1,698 | 0,9164 | 0,4865 | 0,2540 |
| 16 | 4,167 | 3,122 | 1,691 | 0,9089 | 0,4846 | 0,2522 |
| 17 | 5,833 | 3,135 | 1,705 | 0,9185 | 0,4928 | 0,2589 |



Molecole NH₃ per 1 di acido.

FIG. 7.

Dalle esperienze risulta quanto segue:

Tutti gli acidi adoperati si lasciano titolare molto bene con la fenolftaleina e potassa; il contenuto di ogni cm^3 di soluzione coincideva quasi perfettamente con quello calcolato per pesata diretta.

Le curve di neutralizzazione degli acidi presentano tanti gomiti quanti sono i carbossili contenuti nella molecola. Esse passano prima per un minimo per risalire subito dopo rapidamente fino alla completa neutralizzazione. Oltre questo punto tutte le curve corrono quasi parallelamente all'asse delle ascisse, il che sta a dimostrare la scarsezza dei ioni ossidrili nelle soluzioni.

Negli acidi polibasici si osserva che i gomiti di neutralizzazione non sono molto marcati, tranne l'ultimo; ciò evidentemente è dovuto alla poca diversità di dissociazione dei sali bi- e mono-acidi che successivamente si formano.

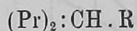
Concludendo gli ossidrili non si manifestano punto sulla curva di neutralizzazione. Questo fatto però non deve far escludere che l'H alcoolico possa comportarsi come l'H di un carbossile, se si pensa che le suddette misure si sono effettuate in soluzioni acquose diluite, condizioni favorevolissime ai fenomeni d'idrolisi. Se si idrolizzano sali formati da acido debole e base forte, e quelli formati da acido forte e base debole, a maggior ragione si idrolizzano i sali risultanti da una base e un acido entrambi debolissimi come è l'ammoniaca e potrebbe essere l'aggruppamento alcoolico.

Quindi i risultati finora ottenuti non sono per nulla decisivi sulla funzione degli OH alcoolici negli ossiacidi, poichè nè escludono la formazione di sale, nè dimostrano che sia avvenuta. Spero di arrivare a conclusioni più precise nelle ulteriori ricerche.

Chimica. — *Azione delle aldeidi sui corpi pirrolici* ⁽¹⁾. Nota di U. COLACICCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

L'interessante proprietà che posseggono i pirroli di combinarsi con le aldeidi fu studiata successivamente da vari autori. Dennstedt ⁽²⁾ per primo condensando il pirrolo colla paraldeide ottenne un composto complesso che distillato a secco fornisce etilpirrolo e constatò che anche i chetoni hanno un comportamento del tutto analogo.

Feist ⁽³⁾ impiegò le aldeidi aromatiche ed ottenne composti del tipo:



⁽¹⁾ Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della Università di Parma, diretto da G. Plancher.

⁽²⁾ Ber. 18, 3316 (1885); 19, 2189 (1886); 20, 850, 2449 (1887).

⁽³⁾ Ber., 35, 1647 (1902).