

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCIX.

1912

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXI.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

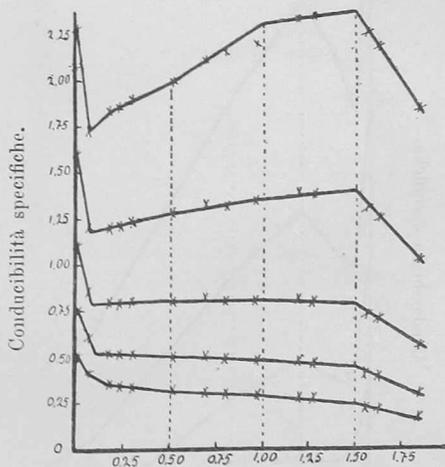
PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1912

Chimica. — *Basicità degli acidi contenenti ossidrili alcoolici* (seguito) ⁽¹⁾. Nota II di G. CALCAGNI, presentata dal Socio EMANUELE PATERNÒ ⁽²⁾.

TABELLA III. — *Conducibilità specifiche - Acido malico + Be(OH)₂*.

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	2.276	1,602	1.103	0,7595	0,5060
2	0,06777	1,729	1,209	0,8539	0,6026	0,4185
3	0,1754	1,838	1,200	0,7909	0,5106	0,3528
4	0,2305	1,859	1,213	0,7929	0,5181	0,3371
5	0,2993	1,907	1,243	0,8025	0,5168	0,3331
6	0,5175	1,993	1,276	0,8025	0,5038	0,3149
7	0,6887	2,118	1,325	0,8205	0,5044	0,3076
8	0,8052	2,156	1,315	0,8090	0,4897	0,2965
9	0,9634	2,196	1,345	0,8057	0,4777	0,2871
10	1,184	2,324	1,396	0,8187	0,4747	0,2751
11	1,273	2,347	1,379	0,8089	0,4668	0,2715
12	1,567	2,252	1,299	0,7275	0,4069	0,2285
13	1,631	2,178	1,248	0,6969	0,3920	0,2196
14	1,845	1,839	1,021	0,5596	0,3062	0,1651



Molecole di BeO per 1 di acido.

FIG. 3.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio chimico della Sanità pubblica di Roma.

⁽²⁾ Pervenuta all'Accademia il 26 agosto 1912.

TABELLA IV. — *Conducibilità specifiche - Acido tartarico + Be(OH)₂.*

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v = 1$	$v = 2$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
1	0	5,329	3,686	2,539	1,717	1,154
2	0,09254	3,860	2,706	1,907	1,346	0,9378
3	0,1570	3,809	2,594	1,773	1,229	0,8419
4	0,2684	4,102	2,706	1,767	1,162	0,7452
5	0,3392	4,254	2,800	1,817	1,175	0,7511
6	0,4192	4,389	2,878	1,854	1,182	0,7442
7	0,5318	4,463	2,942	1,884	1,194	0,7497
8	0,5856	4,389	2,936	1,877	1,194	0,7456
9	0,6663	4,288	2,860	1,839	1,182	0,7407
10	0,8240	4,052	2,691	1,737	1,116	0,7002
11	1,068	3,681	2,436	1,569	1,009	0,6273
12	1,179	3,485	2,304	1,483	0,9493	0,5913
13	1,493	2,929	1,922	1,223	0,7877	0,4963
14	1,624	2,747	1,760	1,130	0,7188	0,4538
15	1,748	2,529	1,597	1,010	0,6380	0,4059
16	1,978	2,204	1,384	0,8534	0,5337	0,3371
17	2,098	2,055	1,281	0,7856	0,4836	0,3050
18	2,164	2,014	1,235	0,7527	0,4668	0,2935
19	2,329	1,884	1,152	0,6878	0,4111	0,2597

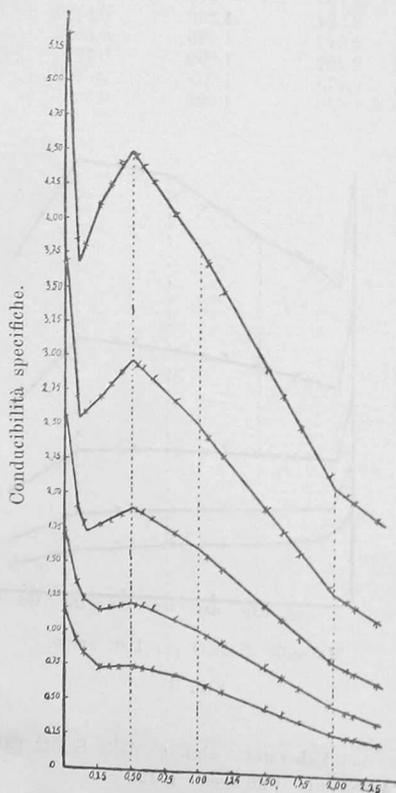


FIG. 4. — Molecole di BeO per 1 di acido.

TABELLA V. — *Conducibilità specifiche - Acido citrico + Be(OH)₂.*

Numero d'ordine	Mol. di BeO per 1 mol. di acido	$v=1$	$v=2$	$v=4$	$v=8$	$v=16$
1	0	3,711	2,618	1,802	1,218	0,8197
2	0,05254	2,918	2,122	1,512	1,056	0,7206
3	0,1248	2,647	1,857	1,304	0,9085	0,6229
4	0,1919	2,650	1,853	1,258	0,8658	0,5806
5	0,2590	2,658	1,830	1,228	0,8235	0,5447
6	0,3198	2,680	1,815	1,214	0,7985	0,5267
7	0,4833	2,727	1,788	1,176	0,7564	0,4864
8	0,5820	2,713	1,802	1,177	0,7533	0,4801
9	0,7974	2,824	1,830	1,166	0,7368	0,4620
10	0,9223	2,871	1,838	1,162	0,7173	0,4394
11	1,040	2,884	1,820	1,116	0,6881	0,4214
12	1,250	2,929	1,793	1,090	0,6577	0,3904
13	1,498	2,883	1,757	1,056	0,6176	0,3591
14	1,678	2,811	1,679	0,9649	0,5504	0,3192
15	1,837	2,622	1,536	0,8712	0,4958	0,2768
16	1,929	2,345	1,382	0,7952	0,4381	0,2530
17	2,068	2,139	1,263	0,7337	0,4180	0,2378
18	2,176	2,067	1,250	0,7116	0,4093	0,2291
19	2,277	2,006	1,201	0,6974	0,3944	0,2206

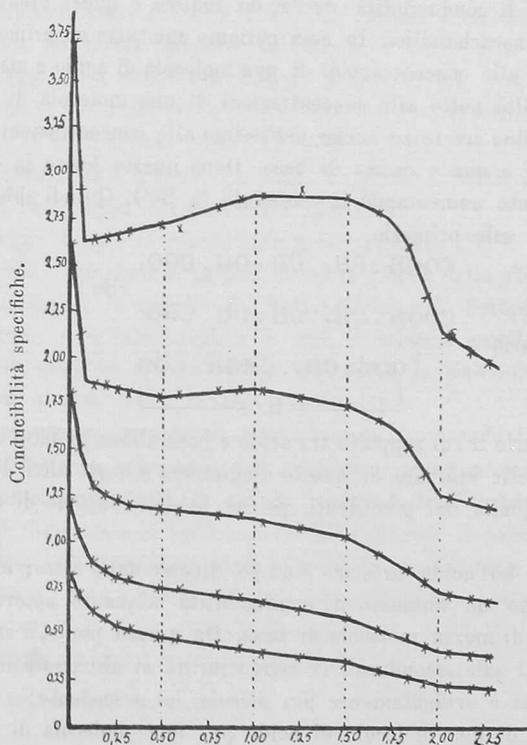
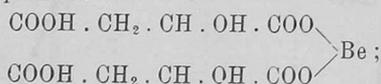


FIG. 5. — Molecole di BeO per 1 di acido.

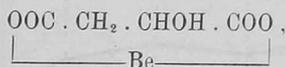
Dalle tabelle e dai diagrammi risulta quanto segue:

Per gli acidi monocarbossilici la curva di conducibilità passa prima per un minimo, poi cresce piuttosto rapidamente col contenuto in BeO; ma alle concentrazioni di una molecola di acido e mezza di base, la curva fa un gomito, dopo il quale la conducibilità si mantiene quasi costante fino alla concentrazione di una molecola di BeO per una di acido. Da questo punto in modo evidentissimo su tutte le curve la conducibilità si abbassa rapidamente col crescere del contenuto in BeO; quindi sulla curva a quella concentrazione comparisce un altro gomito molto netto. Questo fenomeno è perfettamente identico a quello già osservato per l'acido lattico, nel quale noi escludemmo che l'abbassamento della conducibilità si dovesse ad un aumento di attrito o alla diminuita mobilità degli ioni dovuta alla loro natura complessa, poichè il punto di gomito dovrebbe spostarsi con la diluizione. Perciò si deve concludere che il BeO che passa in soluzione dopo la concentrazione corrispondente alla formazione di un sale $\begin{matrix} R \\ R \end{matrix} > Be$, si combini con questo per dare luogo ad un altro sale il quale è meno dissociato e il cui rapporto tra acido e base è 1:1.

La curva di conducibilità dell'acido malico è quasi identica a quella degli acidi monocarbossilici. In essa notiamo anzitutto un primo gomito appena sensibile alle concentrazioni di una molecola di acido e mezza di base, un secondo molto netto alle concentrazioni di una molecola di acido e una di base, ed infine un terzo anche nettissimo alle concentrazioni di una molecola di acido e una e mezza di base. Dopo questo punto la conducibilità cade rapidamente aumentando il contenuto in BeO. Quindi abbiamo la formazione di un sale primario



di uno secondario



e di uno terziario il cui rapporto tra acido e base abbiamo detto essere 1:1,5.

L'unità delle ordinate di questo diagramma e degli altri due successivi è diversa da quella dei precedenti, poichè la dissociazione di questi sali è più limitata.

La curva dell'acido tartarico è un po' diversa dalle altre; abbiamo dopo il solito minimo un aumento di conducibilità alquanto notevole, fino alla concentrazione di mezza molecola di base. Da questo punto, a mano a mano che si forma il sale secondario, la conducibilità si abbassa poichè la dissociazione di esso è evidentemente più piccola del precedente; e ciò fino alla concentrazione di una molecola di acido per una molecola di base. Qui si nota un secondo gomito meno marcato ma evidente, oltre il quale per ag-

giunta di BeO la conducibilità si abbassa ancora di più in modo continuo fino al punto in cui il rapporto è $\frac{1 \text{ mol. di acido}}{2 \text{ mol. di base}}$. Da questo punto l'aumento di BeO fa diminuire la conducibilità in modo molto meno notevole, sì che in esso si ottiene un ultimo gomito che dimostra la formazione di un sale.

Lo stesso fenomeno si osserva sulla curva dell'acido citrico, in cui i rami successivi discendenti sono più inclinati verso l'asse delle ascisse; ogni gomito corrisponde ad un sale e se ne ha uno dopo la saturazione del primo carbossile, un secondo dopo la saturazione del secondo, un terzo dopo la saturazione del terzo, ed infine un quarto nel punto in cui il rapporto è $\frac{1 \text{ mol. di acido}}{2 \text{ mol. di base}}$.

Anche in questo caso il successivo aumento di BeO cagiona diminuzioni della conducibilità minori che nel penultimo ramo.

Dunque gli acidi glicolico, lattico ed ossisobutirrico formano due specie di sali i cui rapporti tra acido e base sono rispettivamente $1:1/2$ e $1:1$; perciò si comportano come acidi bibasici; l'acido malico forma tre sali nei rapporti $1:1/2$, $1:1$ e $1:1/2$; quindi di un acido tribasico. L'acido tartarico forma tre sali i cui rapporti sono $1:1/2$, $1:1$ e $1:2$; quindi è un acido tetrabasico; l'acido citrico ne forma quattro nei rapporti $1:1/2$, $1:1$, $1:1/2$ e $1:2$; perciò anch'esso è un acido tetrabasico. Allora si può generalizzare senza timore di errare: *Gli ossidrili alcoolici contenuti negli acidi organici della serie grassa si comportano come gli ossidrili carbossilici, cioè sono capaci di salificarsi conferendo agli acidi un grado di basicità che è uguale alla somma dei gruppi carbossilici e alcoolici.*

A sostegno di questa conclusione posso ricordare che F. Bullheimer (1) riuscì ad isolare composti di metalli alcalini e rame della glicerina in forma ben cristallizzata; e in seguito F. Bullheimer e C. Seitz (2) riferirono su tartrati di rame e metalli alcalini in cui il metallo sostituisce l'idrogeno degli ossidrili alcoolici. Simile ipotesi fece anche L. Kahlenberg sui tartrati di rame e di piombo con i metalli alcalini (3).

Dalle su esposte esperienze risulta inoltre che i suddetti acidi formano con la base $\text{Be}(\text{OH})_2$ solamente sali normali, e che i pretesi complessi già accennati non si formano affatto: quindi l'ossido di berillio passa in soluzione, come è stato dimostrato in altri casi, modificando solo la natura del solvente, il che produce l'abbassamento di conducibilità verificatosi.

Stabilito ciò, non sarebbe privo di interesse poter vedere se in generale gli alcoli siano capaci di dissociarsi in soluzione acquosa e in qual modo; questo infatti è ciò che tenterò in seguito.

(1) B. d. d. Ch. Ges. 31, 1453.

(2) B. d. d. Ch. Ges. 32, 2317.

(3) Z. f. phys. Ch. 17, 577.