

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXI.

1914

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXIII.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1914

Chimica. — *Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico* ⁽¹⁾. Nota II di L. MASCARELLI e B. TOSCHI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In questa Nota ci occupiamo del contegno crioscopico dei tre acidi, *erucico-brassidinico-isoerucico*, quando vengono sciolti nell'acido saturo corrispondente, il *behenico* ⁽²⁾.

Le nostre ricerche sono appena iniziate, e noi ci proponiamo di proseguirle; tuttavia ci vediamo costretti a render noti i primi risultati, a causa della partenza di uno di noi da questo laboratorio.

Dei tre acidi, uno solo (l'erucico) è crioscopicamente normale in acido behenico; gli altri due, invece (brassidinico ed isoerucico), mostrano pesi molecolari più elevati del teorico. L'unica previsione che si può trarre da questi risultati, è che (ammessa la stessa posizione del doppio legame in tutti e tre gli acidi) due possono avere configurazione simile; l'altro deve averla diversa. Se riteniamo, con Bruni, che il composto non saturo che fa soluzione solida col relativo composto saturo, è quello di tipo *trans*, l'acido erucico dovrà appartenere al tipo *cis*, e gli altri due al tipo *trans*. Queste conclusioni per quanto riguarda la configurazione dell'acido erucico e del brassidinico (tralasciamo, per ora, l'isoerucico) stanno in perfetto accordo colle proprietà fisiche dei due acidi e con quanto fu già messo in evidenza da Bruni in tutti i casi di isomeria geometrica da lui studiati: cioè, anche qui l'acido a legame doppio (brassidinico) che, allo stato solido si scioglie nel corrispondente acido saturo (behenico), ha punto di fusione più elevato, minore solubilità, ed è più stabile del rispettivo isomero (erucico) che non dà cristalli misti; ciò che è anche in accordo colla regola stabilita da Michael ⁽³⁾, che le forme malenoidi dei composti etilenici fondono più basso, sono più solubili e più volatili che non le corrispondenti fumaroidi.

Dell'acido behenico abbiamo anzitutto determinato la costante crioscopica di abbassamento molecolare, perchè quest'acido non fu ancora impiegato in crioscopia.

Gli acidi da noi usati furono in parte preparati con metodi che accenneremo in un altro luogo; tutti vennero sottoposti a processi di purificazione ripetuta. Essi presentavano i seguenti punti di fusione:

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ Vedi Nota I in questi Rendiconti, p. 583.

⁽³⁾ Journ. f. prakt. Chem. (2) 52, 345 (1895).

acido erucico, squame bianche madreperlacee... pf. 33-34°	
” brassidnico, scaglie bianche”	59-60°
” isoerucico, polvere cristallina”	52-53°
” behenico, squame bianche lucenti”	82-83°

Determinazione della costante crioscopica dell'acido behenico.

L'acido behenico era in bei cristalli lamellari, bianchi (da alcool): esso fondeva, in tubetto, a 82-83°; solidificava, nella provetta crioscopica Beckmann, a 79°,2.

Vi furono sciolti, come corpi presumibilmente normali: naftalina, dibenzile, acido benzoico, *p*-dibromobenzolo, acido oleico, acido elaidinico; tutti vennero prima sottoposti a processi di purificazione. Le determinazioni furono fatte in corrente di idrogeno secco.

Ecco i valori ottenuti:

TAVOLA A.

Numero d'ordine	CONCENTRAZIONE in gr., per 100 gr. di solvente	ABBASSAMENTO termometrico (<i>A</i>)	COSTANTE (<i>k</i>)
-----------------	--	--	-----------------------

Corpo sciolto: *naftalina* = C₁₀H₈ = 128.

1	1.208	0.425	45.03
2	2.418	0.800	42.35
3	3.675	1.200	41.80
			media 43.06

Corpo sciolto: *dibenzile* = C₁₄H₁₄ = 182.1

4	1.098	0.275	45.58
5	2.501	0.62	45.13
6	4.112	0.97	42.95
7	5.310	1.24	42.53
			media 44.05

Corpo sciolto: *acido benzoico* = C₇H₆O₂ = 122.

8	0.971	0.345	43.34
9	1.857	0.66	43.36
10	3.050	1.045	41.80
			media 42.83

Corpo sciolto: *p*-dibromobenzolo = C₆H₄Br₂ = 235.8

11	1.463	0.29	46.76
12	3.497	0.67	45.19
13	6.794	1.27	44.09
14	8.748	1.565	42.10
			media 44.53

MISURE CRIOSCOPICHE.

Ecco i valori avuti nella determinazione del peso molecolare dell'acido erucico sciolto in acido behenico:

Acido erucico ($C_{22} H_{42} O_2 = 338$) sciolto in behenico:

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare ($k = 44.4$)
25	0.885	0.14	280.8
26	2.023	0.28	320.8
27	3.957	0.55	319.4
28	0.733	0.120	271.2
29	1.845	0.255	321.2
30	3.271	0.420	345.7

Non si può quindi parlare di solubilità allo stato solido tra acido erucico e l'acido saturo ad esso corrispondente: per conseguenza, secondo quanto è stato esposto nella Nota precedente, risulta assai probabile la configurazione *cis* per l'acido erucico.

Acido brassidinico ($C_{22} H_{42} O_2 = 338$) sciolto in behenico.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare ($k = 44.4$)
31	1.253	0.155	358.8
32	2.727	0.33	366.9
33	4.112	0.49	372.6
34	1.982	0.255	345.2
35	3.954	0.485	362.0
36	6.228	0.720	384.1

Le anomalie, sebbene non molto forti, sono tutte nel senso di avere un peso molecolare più elevato del teorico; ciò che fa ammettere che abbia luogo una certa solubilità allo stato solido tra l'acido brassidinico e il behenico. Quindi acquista probabilità la configurazione *trans* per l'acido brassidinico.

Per ultimo, l'acido isoerucico ci diede i seguenti risultati:

Acido isoerucico ($C_{22} H_{42} O_2 = 338$) sciolto in behenico.

Numero d'ordine	Concentrazione in gr. per 100 gr. di solvente	Δ	Peso molecolare ($k = 44.4$)
37	1.211	0.145	370.8
38	2.389	0.29	365.7
39	3.517	0.40	390.4
40	1.826	0.205	395.5
41	3.601	0.41	390.0
42	5.617	0.64	389.6

Anche l'acido isoerucico dà valori più elevati pel peso molecolare, ciò che è indizio di formazione di soluzione solida e che parla in favore della configurazione *trans* anche per questo acido.

Osserviamo, per ultimo, che i valori del peso molecolare dell'acido erucico in behenico sono di poco inferiori al teorico, mentre quelli del brassidinico e dell'isoerucico sono di poco superiori; quest'ultimo fatto dipende dall'altro che entrambi gli acidi brassidinico ed isoerucico fondono più basso del solvente (acido behenico), cosa già osservata in parecchi casi simili precedenti.

In queste ricerche ci siamo spesso giovati dell'opera del laureando signor Luigi Passuti; di ciò lo ringraziamo sentitamente.

Chimica fisica. — *I coefficienti di temperatura della tensione superficiale in miscele binarie.* Nota di M. PADOA e A. MATTEUCCI⁽¹⁾, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In una Nota precedente⁽²⁾ sono stati esposti i risultati di esperienze tendenti a constatare il grado di associazione fra solvente e corpo sciolto, a mezzo della tensione superficiale. Per continuare le ricerche in questo senso, ci sembrò utile di vedere come si comportino dal punto di vista dell'associazione molecolare:

- 1) le miscele fra due solventi non associati;
- 2) le miscele fra un liquido associato ed uno non associato;
- 3) le soluzioni di corpi solidi in solventi non associati.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica generale della R. Università di Bologna.

⁽²⁾ M. Padoa e G. Tabellini, questi Rendiconti, 1915, I, 88.