

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCXII.

1915

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XXIV.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1915

Chimica. — *Sulla isomeria degli acidi erucico, brassidinico, isoerucico. (Curve di saturazione dei sistemi binari) (1)*. Nota IV di L. MASCARELLI e G. SANNA, presentata del Socio G. CIAMICIAN (2).

A complemento delle ricerche esposte nella III Nota (3), e per altre che abbiamo tuttora in corso, ci tornava utile il conoscere l'andamento delle curve di saturazione che si possono avere combinando due a due gli acidi erucico, brassidinico, isoerucico, behenico.

L'esistenza di tre acidi aventi la composizione e la costituzione dell'acido erucico, non può dipendere che da fenomeni di isomeria, o di polimeria, o di polimorfismo. Le determinazioni della grandezza molecolare di questi diversi acidi, riportate nelle Note II e III, escludono che si tratti di polimeria. Rimangono dunque i fenomeni di isomeria e di polimorfismo. Siccome la differenza tra polimorfismo ed isomeria chimica sta sopra tutto nel fatto che il primo è legato allo stato cristallino, mentre la seconda può esistere anche allo stato liquido, e gassoso, così lo studio dell'equilibrio solido-liquido nei vari sistemi binari possibili tra questi acidi poteva esserci vantaggioso.

Nell'eseguire le curve di solidificazione non abbiamo potuto applicare il metodo di analisi di van Bijlert per accertarci se le due sostanze erano solubili allo stato solido e in quale misura, e ciò per le ragioni già dette nella III Nota; tuttavia dai risultati della stessa Nota abbiamo modo di conoscere e classificare i vari tipi di curve, perchè conosciamo i valori dei pesi molecolari che, a piccole concentrazioni, hanno questi vari acidi sciolti reciprocamente negli altri usati come solventi.

Quindi nei diagrammi qui riportati la curva coniugata, che rappresenta la composizione del solido, è tratteggiata approssimativamente.

Dall'esame di queste curve si ricava che:

I) <i>l'acido erucico ed il brassidinico</i>	non danno cristalli misti; le loro curve sono costituite di due rami (su cui si separa il solvente puro) incontrantisi in un punto eutettico.
II) <i>l'acido erucico e l'isoerucico</i>	
III) <i>l'acido erucico ed il behenico</i>	
IV) <i>l'acido isoerucico ed il brassidinico</i>	danno cristalli misti limitatamente; le loro curve risultano ancora di due rami (su cui però si separano cristalli misti).
V) <i>l'acido brassidinico ed il behenico</i>	
VI) <i>l'acido isoerucico ed il behenico</i>	danno cristalli misti in tutti i rapporti; la curva è rappresentata da un solo ramo, che giace tutto fra le temperature di fusione dei due componenti.

(1) Lavoro eseguito nel laboratorio di Chimica farmaceutica della R. Università di Cagliari.

(2) Pervenuta all'Accademia il 12 luglio 1915.

(3) Rend. R. Accad. Lincei (1915).

Tralasciando l'acido erucico, che entra come componente dei primi tre sistemi, nei quali non vi ha formazione di cristalli misti, per tutti gli altri acidi vi può esser dubbio se tutti siano monomorfi o se piuttosto non si tratti di sostanze, in parte almeno, dimorfe, le quali presentino contemporaneamente il fenomeno dell'isodimorfismo. Si sa che i tipi di curve sono gli stessi, sia che si tratti di due componenti isomonomorfi, o di due componenti isodimorfi, purchè in questo secondo caso i cristalli misti che si ottengono, abbiano la forma cristallina del componente che è in prevalenza. È ben noto l'esempio del solfato di magnesio ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) e del solfato di ferro ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ): il primo allo stato puro cristallizza sempre nel sistema monoclinico; però dalle soluzioni miste dei due sali si separano cristalli misti rombici o monoclini, a seconda che prevale l'uno o l'altro sale. La forma rombica può contenere fino al 18.8 % di solfato ferroso; la monoclina fino al 54,0 % di solfato di magnesio. Si spiega questo fatto ammettendo che entrambi i sali siano dimorfi, sebbene una sola forma sia stabile quando i sali si trovano allo stato puro. Dalle soluzioni miste invece ognuno dei due sali può, per così dire, costringere l'altro a cristallizzare nella propria forma.

Anche in questi casi di isodimorfismo si sa che la curva di saturazione mostrerà un punto multiplo là dove cessa la formazione di una specie di cristalli e comincia l'altra specie.

Lo studio poi delle soluzioni solide esteso ai composti organici ha dimostrato che buona parte di questi, sebbene non sieno fra loro isomorfi nello stretto senso della parola, tuttavia possono dare reciprocamente cristalli misti.

È quindi assai verosimile che gli acidi brassidinico, isoerucico, e behenico (componenti dei sistemi IV, V, VI), pur non essendo tutti isomorfi, diano cristalli misti per fenomeni di isopolimorfismo.

Ci piace far notare come le curve ottenute per i vari sistemi (vedi diagrammi nella parte sperimentale) rappresentino i principali tipi stabiliti per via teorica dal Roozeboom<sup>(1)</sup> e precisamente i tipi I, IV, V nel caso di formazione di cristalli misti.

Nessuna delle curve accenna alla formazione di composti; lo che elimina la possibilità che il terzo isomero, non prevedibile dalla teoria, possa risultare da un prodotto di addizione degli altri due.

Nel seguente prospetto riassumiamo il contegno reciproco di due qualsiasi degli acidi da noi studiati. La disposizione è quella adottata dal Tammann<sup>(2)</sup> per esporre in modo sinottico il comportamento reciproco degli

(<sup>1</sup>) Zeit. f. physik. Ch., 30, 385 (1899).

(<sup>2</sup>) Zeit. f. Electrochemie, 14 (1908); e Bruni, *Feste Lösungen und Isomorphismus*, Leipzig 1908.

elementi e specie dei metalli nei fenomeni di saturazione che avvengono nelle miscele binarie.

acido erucico	V curva I	V curva II	V curva III
	acido brassidinico	xVx curva IV	xVx curva V
		acido isoerucico	X — X curva VI

acido behenico

V = Semplice eutettico: i componenti non formano composti nè cristalli misti.  
 xVx = Cristalli misti limitatamente; curva con eutettico.  
 X — X = Cristalli misti in tutti i rapporti; curva unica senza eutettico.

Dallo specchio subito si rileva che:

tutte le coppie contenenti acido erucico hanno un contegno normale; l'acido behenico ha comportamento normale con l'acido erucico; dà cristalli misti limitatamente con il brassidinico; dà cristalli misti in tutti i rapporti con l'isoerucico;

l'acido brassidinico ed isoerucico danno cristalli misti limitatamente.

Se anche qui, come nella maggior parte dei casi finora studiati per sostanze organiche, la solubilità allo stato solido è indizio di somiglianza di costituzione e (pei derivati etilenici) di configurazione, dobbiamo concludere che l'acido erucico è quello che ha configurazione diversa da tutti gli altri, perchè vi si mantiene in tutti crioscopicamente normale. Gli acidi brassidinico ed isoerucico, che sono allo stato solido solubili, il primo limitatamente, il secondo completamente nell'acido behenico, avranno configurazione simile a quest'acido. Si comprende, poi, che l'acido brassidinico e l'isoerucico diano tra loro cristalli misti.

Ciò, come si vede, conferma pienamente quanto si disse nelle Note II e III: lascia però insoluta la questione della esistenza di due acidi a legame etilenico aventi costituzione *trans*.

Occorrono perciò altre ricerche, che abbiamo già intraprese, tenendo conto dei lavori di Biilmann<sup>(1)</sup>, e di Stobbe e Schönburg<sup>(2)</sup>. Alcune però ci sono riuscite negative; altre non sono ancora sufficientemente controllate: ci riserviamo quindi di tornare sull'argomento prossimamente.

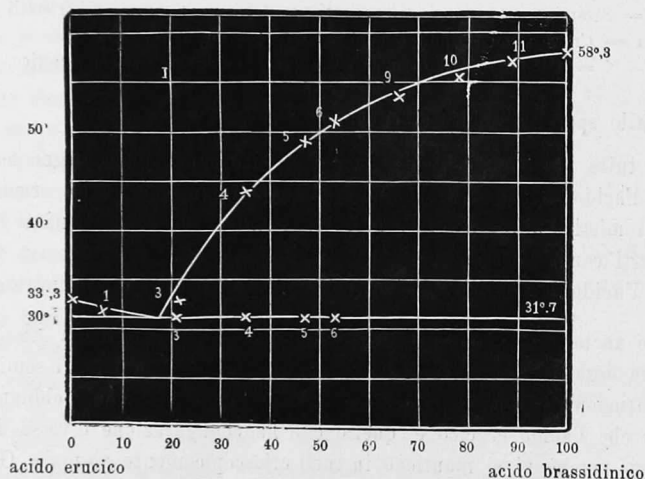
PARTE SPERIMENTALE.

Tutti gli acidi vennero purificati secondo le indicazioni date nelle Note precedenti. Nella provetta crioscopica essi solidificavano:

acido behenico . . . . .	punto di solidificazione	79°2
"  erucico . . . . .	"  "  "	33°3
"  brassidinico . . . . .	"  "  "	58°3
"  isoerucico . . . . .	"  "  "	51°2

Le determinazioni vennero fatte in corrente di gas inerte<sup>(3)</sup>.

I. *Sistema acido erucico - acido brassidinico* (diagramma I). — Da quanto è detto nella Nota III possiamo escludere che nei due rami della curva si separino cristalli misti. Il punto eutettico è alla temperatura di 31°7, concentrazione circa 83 % di acido erucico, 17 % di acido brassidinico.



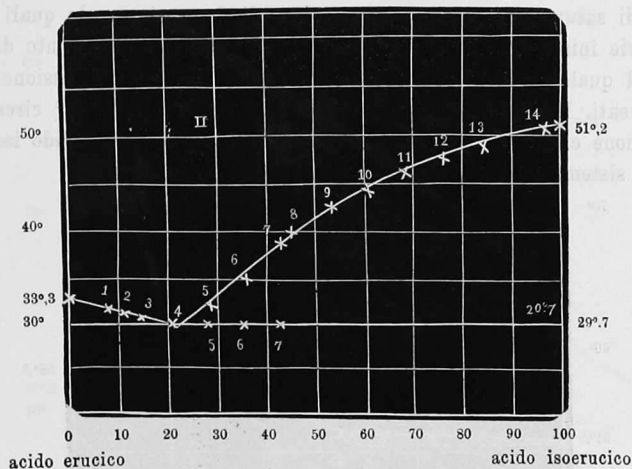
II. *Sistema acido erucico - acido isoerucico* (diagramma II). — Sui due rami si separa il solvente puro, poichè i pesi molecolari reciproci sono nor-

(1) Ber. d. d. chem. Ges., 42, 182, 1444 (1909).

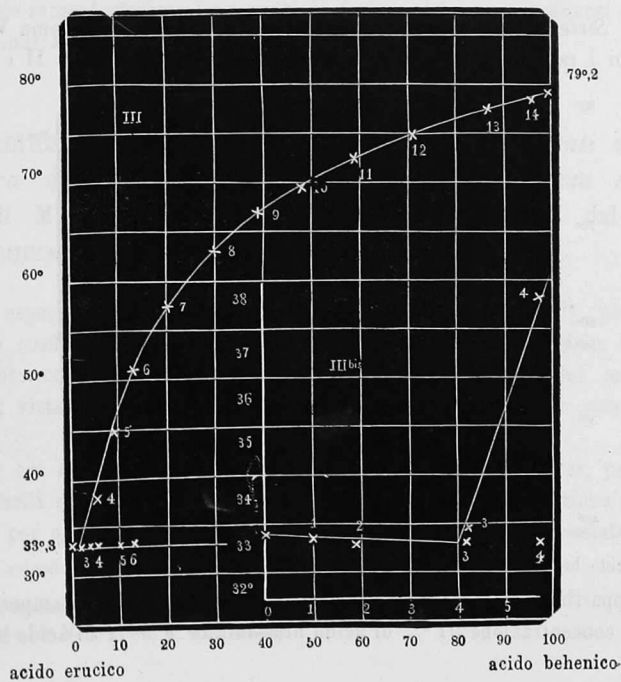
(2) Liebig's Annalen, 402, 187 (1914).

(3) Per brevità riportiamo qui solo i diagrammi dei vari sistemi; pubblicheremo per esteso in altro luogo tutti i dati sperimentali.

mali (Nota III). L'eutettico è alla temperatura di 29°7 e alla concentrazione di circa 78% acido erucico, 22% di acido isoerucico.

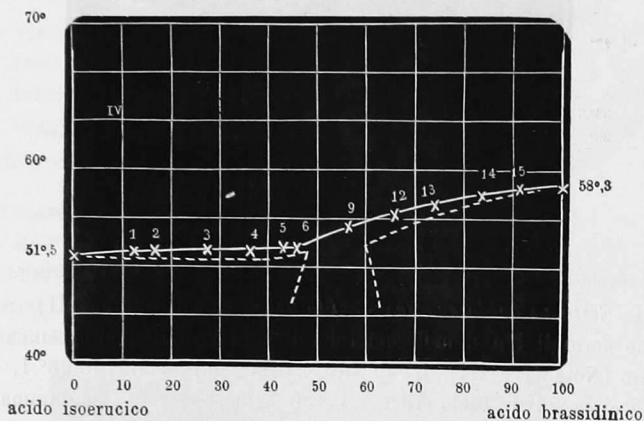


III. *Sistema acido erucico - acido behenico* (diagramma III). — Anche qui sono normali i pesi molecolari dei due acidi sciolti reciprocamente l'uno nell'altro (Note II e III). L'eutettico è alla temperatura di 33°1, concentrazione circa 96 di acido erucico e 4 di acido behenico (diagramma III<sup>bis</sup>).

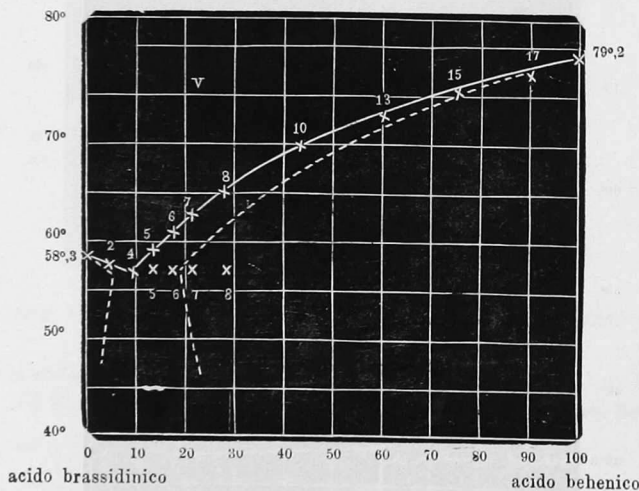




IV. *Sistema acido isoerucico - acido brassidinico* (diagramma IV). — L'anomalia crioscopica reciproca dei due acidi è assai forte (Nota III). La curva di saturazione mostra che si tratta di due sostanze, le quali formano una serie ininterrotta di cristalli misti, che ammettono un punto di transizione il quale giace a temperatura intermedia tra i punti di fusione dei due componenti. Il punto di transizione è alla temperatura di 52° circa e concentrazione circa 45 % di acido brassidinico e 55 % di acido isoerucico. Questo sistema appartiene al tipo IV di Roozeboom.

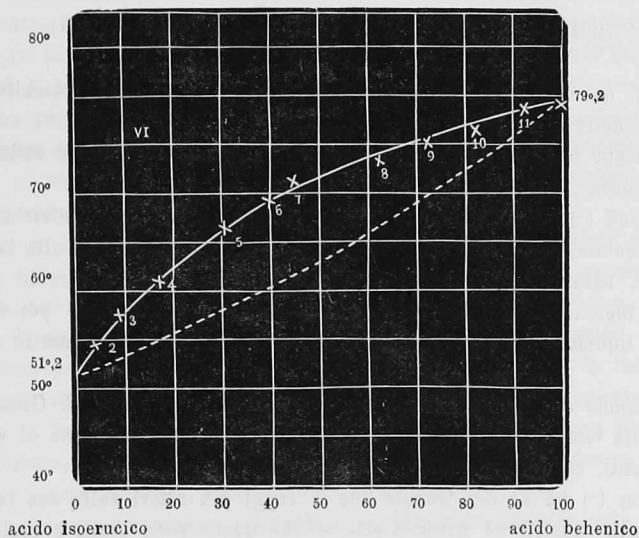


V. *Sistema acido brassidinico - acido behenico* (diagramma V). — Su entrambi i rami della curva si separano cristalli misti (Note II e III). La



curva appartiene al tipo V di Roozeboom. L'eutettico è a temperatura di 57,2° e concentrazione 91 % di acido brassidinico e 9 % di acido behenico.

VI. Sistema acido isoerucico - acido behenico (diagramma VI). — I due acidi danno una serie ininterrotta di cristalli misti. La curva è costituita



di un solo ramo decorrente fra i punti di fusione dei due componenti: appartiene quindi al tipo I di Roozeboom.

**Chimica fisica.** — *Sulla variabilità dei coefficienti di temperatura di reazioni fotochimiche con la lunghezza d'onda.* Nota di M. PADOA e TERESA MINGANCI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN (1).

Le esperienze eseguite da uno di noi con A. Zazzaroni (2), per determinare i coefficienti di temperatura di trasformazioni fototropiche con luci variamente colorate, rendevano desiderabile di esaminare dal medesimo punto di vista alcune reazioni fotochimiche, delle quali sia ben nota la vera natura.

Per ora abbiamo pensato di ricorrere alla reazione di Eder, perchè fra le più facili ad esaminarsi, la quale consiste nella precipitazione di calomelano, per azione della luce, da una soluzione acquosa di ossalato ammo-

(1) Pervenuta all'Accademia il 10 luglio 1915.

(2) Questi Rendiconti, I, 828 (1915).