

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA NAZIONALE
DEI LINCEI

ANNO CCCXVIII.

1921

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXX.

2° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
PROPRIETÀ DEL DOTT. PIO BEFANI

1921

Chimica. — *Il punto di ebullizione delle miscele idroalcoliche-zuccherine* (1). Nota di U. PRATOLONGO, presentata dal Socio A. MENOZZI (2).

La commissione — Dumas, Desains e Thenard — incaricata nel 1876 dall'Accademia delle scienze di Parigi di sottoporre a controllo l'apparecchio Malligand per la determinazione ebullimetrica dell'alcool nei vini, aveva rilevato, inducendole dai risultati delle ricerche da essa istituite, alcune anomalie nel comportamento ebullioscopico del glucosio e del fruttosio in soluzione idroalcolica.

Rilevata l'anomalia, la commissione si propose allora di approfondire lo studio (3); nè la commissione, per quanto è a me noto, ha mantenuto il proposito, nè altri l'ha finora raccolto ed eseguito.

Sottoponendo a nuova indagine i fondamenti del metodo ebullimetrico di determinazione dell'alcool nei vini, ho dedicato una serie di ricerche sperimentali alla determinazione dell'influenza che i costituenti normali del vino spiegano sul punto di ebullizione delle miscele idroalcoliche.

Riscontrate le anomalie di comportamento ebullioscopico già supposte dalla commissione, ho creduto peraltro opportuno, dato l'interesse e la singolarità delle anomalie stesse, estendere l'indagine oltre i limiti di variabilità di composizione dei vini, all'intero campo, o almeno alla sua parte accessibile, di variabilità delle soluzioni idroalcoliche-zuccherine, così che le anomalie risultanti nel campo della composizione dei vini rientrassero nel quadro generale delle anomalie di comportamento delle soluzioni idroalcoliche-zuccherine.

I risultati conseguiti in tale ricerca formano l'oggetto della presente Nota.

Sebbene dal punto di vista applicativo il comportamento ebullioscopico delle soluzioni idroalcoliche di glucosio e quello delle soluzioni idroalcoliche di fruttosio fossero ugualmente interessanti, pure la difficoltà di ottenere fruttosio puro in quantità sufficiente non mi ha consentito di estendere la ricerca stessa all'intero sistema *acqua-alcool etilico-fruttosio*. Lo studio

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di chimica agraria della R. Scuola superiore d'agricoltura in Milano.

(2) Presentata nella seduta del 3 aprile 1921.

(3) *C. R. de l'Académie des sciences*, vol. 80, pag. 1124, an. 1875.

di questo sistema ha dovuto esser limitato ad alcuni punti più interessanti dal punto di vista applicativo.

Lo studio del sistema *acqua-alcool etilico-glucosio* è stato invece esteso alla parte accessibile dell'intero sistema.

Le determinazioni dei punti di ebullizione delle miscele idroalcoliche zuccherine vennero compiute in un apparecchio ebullioscopico di foggia consueta, munito di refrigerante ad acqua. A norma dell'approssimazione richiesta o consentita dalla determinazione, la misura della temperatura era data da un termometro Beckmann al centesimo di grado o da un termometro al decimo.

Dato il forte mutamento di composizione che le miscele idroalcoliche subiscono pel fatto dell'ebullizione, la determinazione dei punti di ebullizione delle miscele idroalcoliche zuccherine presenta singolari difficoltà, che possono essere superate solo con l'adozione di alcuni accorgimenti e di qualche convenzione.

I risultati ottenuti mantengono il loro valore comparativo solo ove si mantenga rigorosamente costante la frazione di distillato che bagna il refrigerante e quindi l'errore connesso alla variazione di composizione della miscela bollente pel fatto della parziale distillazione; il che implica che si mantenga rigorosamente costante la sorgente calorifera e regolare l'ebullizione, evitando con gli accorgimenti consueti anche i piccoli sovrariscaldamenti.

Data l'incertezza delle correzioni, ho preferito dare i dati incorretti, che riescono perciò solo approssimati nel loro valore assoluto, ma che mantengono il loro valore relativo.

Le determinazioni sono state compiute a pressione atmosferica normale o così poco diversa da rendere trascurabili le correzioni relative.

Le miscele vennero preparate con acqua ed alcool puro a 99,5 % e con glucosio puro e anidro.

Il glucosio di cui mi sono servito per la preparazione delle miscele era in parte di mia preparazione e in parte di preparazione del prof. Contardi, che me lo ha gentilmente favorito.

I due prodotti erano stati ottenuti per idrolisi dal saccarosio e cristallizzati da alcool.

La rotazione specifica dei due prodotti era rispettivamente

$$[\alpha]_D^{15} = 52. —$$

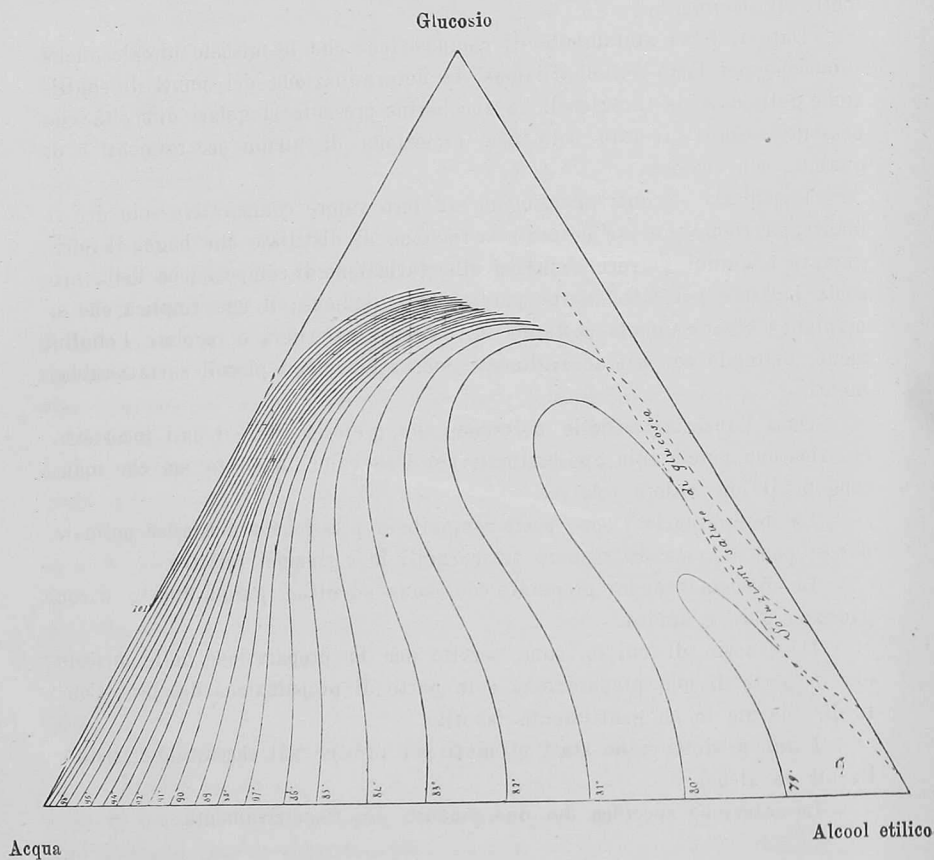
$$[\alpha]_D^{15} = 52,2.$$

Quali punti di ebullizione delle miscele idroalcoliche ho adottati quelli ottenuti e pubblicati da W. A. Noyes e R. R. Warfel (*Journal Americ. Chem. Society*, 23, 463, an. 1901).

Per le soluzioni acquoso-zuccherine mi sono valso dei risultati ebullioscopici pubblicati da F. Jüttner (Zeitschr. Physik. Chemie, 38, 108, an. 1901).

La serie dei dati ebullioscopici ottenuti è raccolta nella tabella seguente.

Il diagramma che segue dà la traduzione grafica dei dati raccolti nella tabella precedente.



I punti di ebullizione delle miscele idro-alcooliche-zuccherine.

I PUNTI DI EBOLLIZIONE DELLE SOLUZIONI IDROALCOOLICHE-ZUCCHERINE.
IL SISTEMA ACQUA - ALCOOL ETILICO - GLUCOSIO.

	COMPOSIZIONE DELLA MISCELA % in peso			PUNTO DI EBULLIZIONE a pressione normale	
	Acqua	Alcool etilico	Glucosio		
1	—	100. —	—	78.300	W. A. Noyes e R. R. Warfeld
2	2.5	97.5	—	78.191	
3	5. —	95. —	—	78.177	
4	7.5	92.5	—	78.241	
5	10. —	90. —	—	78.323	
6	15. —	85. —	—	78.645	
7	20. —	80. —	—	79.050	
8	25. —	75. —	—	79.505	
9	29. —	71. —	—	79.862	
10	35. —	65. —	—	80.438	
11	45. —	55. —	—	81.77	
12	52. —	48. —	—	82.43	
13	65. —	35. —	—	83.87	
14	74. —	26. —	—	85.41	
15	80. —	20. —	—	87.32	
16	90. —	10. —	—	91.80	
17	94.5	5.5	—	94.84	
18	97. —	3. —	—	97.11	
19	98. —	2. —	—	98.05	
20	99. —	1. —	—	98.95	
21	91.56	—	8.44	100.271	F. Jüttner (1).
22	83.7	—	16.3	100.613	
23	79.4	—	20.6	100.780	
24	71.6	—	28.4	101.180	
25	64.7	—	35.3	101.613	
26	92.62	3.85	3.53	96.06	U. Pratalongo.
27	88.09	3.68	8.23	96.16	
28	84.30	7.35	8.35	93.14	
29	80.50	11.10	8.40	90.55	
30	33.33	33.33	33.34	81.6	
31	66.68	16.66	16.66	88.2	
32	16.66	66.68	16.66	80.1	
33	41.67	41.67	16.66	82.0	
34	50. —	25. —	25. —	83.5	
35	25. —	50. —	25. —	80.5	
36	20. —	20. —	60. —	81.7	
37	60. —	10. —	30. —	90.5	
38	40. —	15. —	45. —	83.5	
39	10. —	60. —	30. —	79.1	
40	15. —	40. —	45. —	79.8	
41	30. —	10. —	60. —	87.4	
42	10. —	30. —	60. —	80.1	

(1) Le percentuali sono calcolate sui dati forniti dall'autore.

Il diagramma precedente, che traduce e illustra i risultati delle determinazioni ebullimetriche eseguite, rivela chiaramente il carattere e la misura dell'anomalia ebullioscopica delle soluzioni idroalcoliche zuccherine, già rilevate dalla Commissione Dumas-Desains-Thenard.

Se l'anomalia non raggiunge i valori presunti dalla commissione (1), essa costituisce tuttavia una singolarità notevole per sè e per l'interesse che essa offre nei riguardi dell'ebullimetria applicata.

Per quanto è dato arguire in base al limitato numero di ricerche compiute, il comportamento ebullioscopico del *fruttosio* in soluzione idroalcolica, si rivela del tutto analogo a quello del glucosio. Il diagramma precedente può ugualmente essere assunto a rappresentazione grafica del sistema *acqua-alcool etilico-fruttosio*.

Chimica. — *Azione dell'Aspergillus glaucus sulla glicerina* (2). Nota di F. TRAETTA-MOSCA e MARGHERITA PRETI, presentata dal Socio E. PATERNO (3).

In un lavoro precedente, il dott. F. Traetta-Mosca (4) facendo fermentare delle soluzioni di saccarosio, glucosio, levulosio, alle quali si aggiungevano i soliti sali nutritivi, con un tipo di *Aspergillus glaucus* isolato da lui, ottenne come risultato della fermentazione una sostanza cristallizzata in aghi prismatici bianchi, fusibili a 154°, solubili in acqua, in alcool, in acetone. Questa sostanza dava con cloruro ferrico una intensa colorazione rosso-vinosa, ed aveva la composizione $C_6H_6O_4$.

Abbiamo voluto sottoporre all'azione dello stesso *Aspergillus* la glicerina, per vedere se si otteneva la medesima sostanza, oppure qualche altro prodotto fermentativo.

Abbiamo preparato perciò delle soluzioni di glicerina al 3% con i comuni sali nutritivi, e, dopo sterilizzazione, le abbiamo innestate con la

(1) La commissione aveva supposto (loc. cit., pag. 1124) che il glucosio e il fruttosio potessero abbassare il punto di ebullizione delle miscele idroalcoliche. Le determinazioni eseguite dimostrano che il fatto è reale solo per gli alti titoli alcoolici — al disopra del 15% in volume — o per gli alti titoli zuccherini — al disopra del 10% — quindi fuori del campo di variabilità di composizione dei vini. Si deve peraltro rilevare (ciò che pare è sfuggito alla commissione) che una soluzione idroalcolica-zuccherina di composizione sia pure compresa entro tali limiti, presenta un punto di ebullizione superiore a quello del solvente, ma inferiore a quello della soluzione idroalcolica di egual titolo alcoolico. Per maggiori dettagli mi richiamo ad un mio recente lavoro, ch'è apparso nel Giornale di chimica industriale ed applicata, vol. III, nn. 4, 6 e 7, an. 1921.

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

(3) Pervenuta il 5 agosto 1921.

(4) Ann. di chimica appl., V, I, pag. 477 (1914).