

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCI.

1894

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME III.

1° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1894

Chimica. — *Sulla stabilità delle immidi di acidi bibasici* (1).

Nota di A. MIOLATI, presentata dal Socio CANNIZZARO.

« Dopo che la teoria del concatenamento degli atomi nei composti organici, ha dischiuso ai chimici la possibilità di conoscere la natura intima delle molecole, le reazioni intramolecolari, quelle reazioni cioè che avvengono tra atomi o gruppi atomici appartenenti ad una medesima molecola, hanno attirato maggiormente la loro attenzione. Esse sono certamente da annoverarsi tra le reazioni chimiche più importanti ed interessanti, perchè permettono di studiare più intimamente le condizioni statiche interne della molecola chimica e le cause dei cambiamenti dinamici che vi si producono.

« Queste reazioni intramolecolari, che generalmente conducono a composti ciclici, vengono espresse in modo affatto insufficiente dalle nostre formole di struttura nel piano; essendo ormai assodato, che la disposizione relativa degli atomi nello spazio, oltre che la natura, il concatenamento e la posizione degli atomi stessi, ha una grande influenza sulla maggiore o minore facilità con cui queste reazioni si compiono.

« L'applicazione delle vedute di van t'Hoff e di Wislicenus sulla disposizione delle valenze del carbonio nello spazio, diede una spiegazione facile e soddisfacente di molte di queste reazioni intramolecolari, mostrando che realmente gruppi che sembrerebbero vicini, sono nello spazio di fatto più lontani. Esse spiegarono in modo soddisfacente, perchè la formazione di complessi ciclici a cinque o sei atomi avvenga più facilmente di quella in cui il numero degli atomi sia minore o maggiore.

« Secondo il concetto di Bayer, la stabilità di questi complessi ciclici dipende dal maggiore o minore spostamento che la direzione delle valenze degli atomi formanti l'anello hanno dovuto subire perchè questo si potesse formare. Ma la facilità con cui avvengono le reazioni intramolecolari non dipende solamente da questo spostamento che le valenze devono subire; essa dipende altresì dalla configurazione più o meno stabile della molecola nello spazio. Dipendendo però questa configurazione essenzialmente dalla presenza e dalla posizione di certi atomi o gruppi atomici nella molecola, ne avviene che la presenza di questi gruppi, rende più o meno stabile il composto ciclico che si forma. L'azione di essi, potrebbe consistere o nello spostare la direzione delle valenze degli atomi componenti il nucleo, oppure anche nel fatto di impedire o di agevolare, in causa dello spazio da essi occupato, agli agenti chimici di giungere al punto dove l'anello può spezzarsi facilmente.

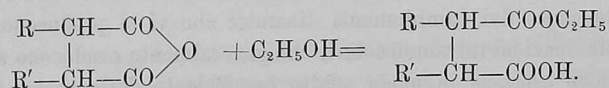
« Una quantità di fatti qualitativi ed alcuni anche quantitativi, a cui,

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto chimico dell'Università di Roma

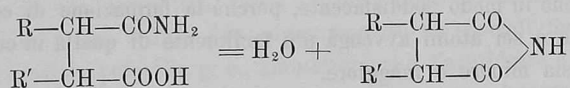
in questa Memoria d'indole preliminare sarebbe troppo lungo il voler accennare, confermano questo modo di vedere.

« Specialmente gli studi di Anwers e V. Meyer, e più di tutto quelli di C. A. Bischoff sugli acidi della serie succinica, glutarica e maleica, hanno provato in modo evidente l'enorme influenza dei gruppi alcoolici sulla configurazione della molecola e sulla facilità di questa di eliminare una molecola d'acqua per dare le anidridi.

« La varietà ed il numero rilevante dei derivati di queste serie di acidi, m'avevano indotto già da tempo a studiare quantitativamente, guidato dai concetti or ora esposti, i rapporti di stabilità delle anidridi di questi acidi. Era mia intenzione di servirmi della scomposizione che esse subiscono per mezzo dell'alcool.



« La determinazione della quantità di monoetere formatosi, dopo tempi determinati, doveva servirmi a dedurre la velocità della scomposizione, indice, se non precisa misura, della stabilità dell'anidride. Sebbene il processo possa seguirsi quantitativamente, come mostrerò in un'altra occasione, pure le condizioni pratiche dell'esperienza non sono tanto semplici; ond'è che rivolsi la mia attenzione ad altri derivati ciclici di questi acidi bibasici, e precisamente alle immidi le quali possono considerarsi come derivate dagli amminoacidi per eliminazione di una molecola d'acqua.



« La solubilità di queste immidi nell'acqua, non accompagnata da nessuna scomposizione, le rendeva specialmente adatte allo studio dinamico che volevo fare. La reazione studiata è la scomposizione con idrato sodico. Gli amminoacidi che si formano, sono in soluzione alcalina nelle condizioni dell'esperienza, abbastanza stabili, sicchè non avvengono reazioni secondarie. Le determinazioni vennero fatte alla temperatura di 25° ed in soluzione acquosa $\frac{1}{200}$ norm. A 190 ccm. di una soluzione $\frac{1}{100}$ norm. dell'imide si aggiungevano 10 ccm. di idrato sodico $\frac{1}{10}$ norm. Dall'istante in cui si faceva la miscela si cominciava a contare il tempo; e a determinati intervalli si prendevano dalla soluzione 20 ccm. di liquido e si interrompeva la reazione diluendo questi 20 ccm. con acqua fredda. Da esperienze fatte si era constatato che la reazione a temperatura ordinaria avviene lentissimamente. Con acido cloridrico titolato e convenientemente diluito si determinava subito l'alcali ancora libero, adoperando la tintura di tornasole come indicatore, e si avevano così i dati necessari e sufficienti per calcolare la velocità della reazione.

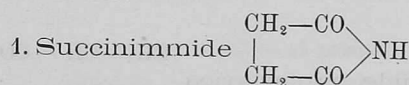
« Essendo questa di second'ordine ed adoperando quantità equimolecolari dei corpi reagenti, essa è retta dalla nota equazione differenziale:

$$\frac{dx}{dt} = c(A-x)^2$$

la quale integrata, tenendo conto che per $t=0$, x è pure 0, dà l'espressione seguente:

$$Ac = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$$

in cui A esprime in centimetri cubici di acido cloridrico adoperato, il numero di equivalenti nei corpi reagenti al principio della reazione, x , pure espresso nella medesima unità, il numero dei medesimi che dopo il tempo t in minuti hanno reagito tra di loro.



1^a Serie $A = 4.70$

t	x	$A-x$	$x:A-x$	Ac
5	0.05	4.65	0.01075	0.002150
10	0.12	4.58	0.02620	0.002620
20	0.19	4.51	0.04205	0.002107
30	0.31	4.39	0.07062	0.002354
45	0.47	4.23	0.11110	0.002469
60	0.54	4.16	0.12980	0.002163
90	0.82	3.88	0.21130	0.002348
120	1.05	3.65	0.28770	0.002398
150	1.35	3.35	0.40300	0.002686
180	1.45	3.25	0.44620	0.002478

$Ac = 0.002377$

2^a Serie $A = 9.15$

t	x	$A-x$	$x:A-x$	Ac
5	0.10	9.05	0.01105	0.002210
25	0.53	8.62	0.06149	0.002459
40	0.85	8.30	0.1024	0.002560
60	1.10	8.05	0.02530	0.002277
80	1.40	7.75	0.18060	0.002258
120	2.02	7.13	0.28330	0.002361
140	2.34	6.81	0.34370	0.002455
170	2.75	6.40	0.42960	0.002527

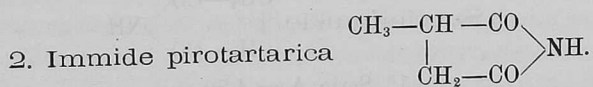
$Ac = 0.002388$

3^a Serie A = 9.15

t	x	$A-x$	$x:A-x$	Ac
5	0.10	9.05	0.01105	0.002210
10	0.25	8.90	0.02808	0.002808
25	0.50	8.65	0.05781	0.002313
40	0.78	8.37	0.09319	0.002330
60	1.10	8.05	0.13670	0.002277
90	1.55	7.60	0.20390	0.002267
120	2.00	7.15	0.35230	0.002385
150	2.40	6.75	0.35550	0.002370
180	2.80	6.35	0.44100	0.002450

$Ac = 0.002381$

Media delle 3 Serie: $Ac = 0.002382$.



1^a Serie A = 9.15

40	0.48	8.67	0.05537	0.001380
60	0.63	8.52	0.07392	0.001232
90	0.90	8.25	0.10910	0.001212
120	1.38	7.77	0.17760	0.001480
150	1.60	7.55	0.21190	0.001413
180	1.93	7.22	0.26740	0.001486

$Ac = 0.001367$

2^a Serie A = 9.15

10	0.13	9.02	0.01441	0.001441
20	0.25	8.90	0.02808	0.001405
40	0.48	8.67	0.05537	0.001380
60	0.65	8.50	0.07825	0.001275
90	0.93	8.22	0.11320	0.001257
120	1.38	7.77	0.17760	0.001480
150	1.60	7.55	0.21190	0.001413
180	1.85	7.30	0.25340	0.001408

$Ac = 0.001382$

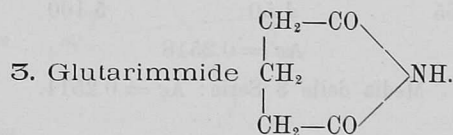
3^a Serie A = 9.15

<i>t</i>	<i>x</i>	A- <i>x</i>	<i>x</i> :A- <i>x</i>	Ac
10	0.13	9.02	0.01441	0.001441
20	0.25	8.90	0.02808	0.001405
30	0.37	8.78	0.04118	0.001373
45	0.53	8.62	0.06149	0.001367
60	0.67	8.48	0.07902	0.001317
80	0.90	8.25	0.10880	0.001360
100	1.13	8.02	0.13880	0.001388
130	1.40	7.75	0.18060	0.001390
160	1.63	7.52	0.21680	0.001353
200	1.88	7.27	0.25830	0.001291

Ac = 0.001372

Media delle 3 Serie: Ac = 0.001374.

« L'introduzione di un gruppo metilico al posto di un atomo di idrogeno legato al carbonio, ha aumentato notevolmente la stabilità dell'immide succinica. Le due costanti stanno tra loro nel rapporto 1 : 1.73, quasi il medesimo rapporto che L. Henry (1) constatava tra la velocità della decomposizione del Valerolattone colle basi diverse e quella del Buttirolattone, cioè 1 : 1.96.



1^a Serie A = 9.15

3	3.67	5.48	0.6697	0.2232
6	5.58	3.57	1.563	0.2605
8	6.21	2.94	2.113	0.2641
10	6.62	2.53	2.617	0.2617
12	6.81	2.34	2.910	0.2425
14	7.17	1.98	3.881	0.2772
16	7.46	1.69	4.414	0.2758
18	7.50	1.65	4.545	0.2525

Ac = 0.2572

(1) Zeitsch. f. physik. Chemie X, 96.

2^a Serie A = 9.15

<i>t</i>	<i>x</i>	A- <i>x</i>	<i>x</i> :A- <i>x</i>	<i>A_c</i>
2	2.74	6.31	0.4343	0.2171
4	4.46	4.69	0.9508	0.2377
6	5.41	3.74	1.446	0.2443
8	6.06	3.09	1.961	0.2451
10	6.60	2.55	2.588	0.2588
12	6.81	2.34	2.910	0.2425
14	7.15	2.00	3.575	0.2553
16	7.30	1.85	3.946	0.2466
18	7.50	1.65	4.545	0.2525

A_c = 0.2444

3^a Serie A = 9.15

3	3.70	5.45	0.6789	0.2263
5	4.92	4.23	1.163	0.2326
7	5.78	3.37	1.715	0.2464
9	6.30	2.85	2.211	0.2456
11	6.77	2.38	2.844	0.2585
13	7.08	2.07	3.420	0.2630
15	7.35	1.80	4.083	0.2722
17	7.49	1.66	4.512	0.2536
19	7.65	1.50	5.100	0.2684

A_c = 0.2518

Media delle 3 Serie: *A_c* = 0.2511.

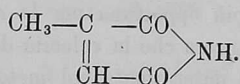
« L'imide glutarica ⁽¹⁾ si scompone con una velocità circa 100 volte maggiore dell'anidride succinica. Le imidi degli omologi dell'acido glutarico dovrebbero essere più stabili dell'imide glutarica, e perciò sarà interessante di vedere se le differenze della velocità di scomposizione delle imidi corrispondenti della serie succinica e della serie glutarica concordano con quella sopra osservata. Nell'acido glutarico vi sono due carboni in posizione differente rispetto ai carbossili, ed i radicali alcoolici che possono venir man mano introdotti, dovrebbero influire, a seconda della loro posizione, in grado differente sulla stabilità delle imidi.

« Non potei ancora fare delle determinazioni coll'imide maleica, perchè quest'imide non è stata ancora ottenuta con certezza. I dati di Dessaignes ⁽²⁾,

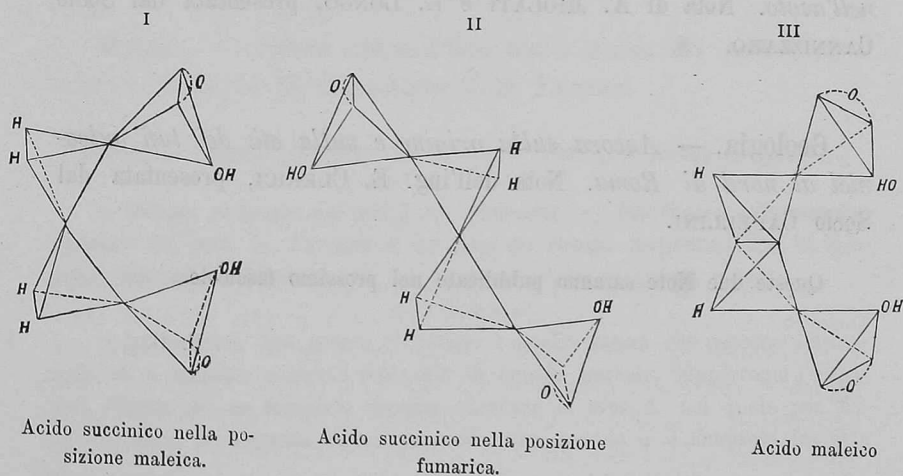
⁽¹⁾ Questa imide mi venne gentilmente regalata dal prof. Körner, a cui, anche in questa occasione porgo i più vivi ringraziamenti.

⁽²⁾ Jahresbericht 1850, 414, 1857, 309.

di Wolff (1) di Pasteur (2) sono contraddittori. I caratteri dei composti da loro ottenuti rendono più probabile che questi siano derivati dell'acido amidosuccinico. Non essendo ancora terminate le ricerche per preparare l'imide maleica, ho fatte intanto alcune determinazioni preliminari coll'imide citraconica



Sebbene non voglia comunicare ora i numeri ottenuti fin qui, pure voglio accennare che l'imide citraconica risulta meno stabile della stessa imide glutarica. Questo fatto pare a prima vista strano, data la maggiore facilità con cui gli acidi della serie maleica danno le anidridi in confronto agli acidi succinici corrispondenti. Se però, col modello, si confronta la configurazione della catena degli atomi di carbonio nelle due serie, si vede subito che mentre nella serie succinica la formazione dell'imide avviene quasi senza spostamento degli atomi della loro posizione naturale, nella serie maleica i carbossili sono più lontani tra di loro, e quindi per formare l'imide bisogna spostare gli atomi dalla loro posizione naturale.



« La facilità con cui l'acido maleico dà l'anidride, dipende certamente dal fatto che i carbossili sono costantemente fissati nella posizione più opportuna per reagire tra di loro. Nell'acido succinico, invece, in causa della rotazione libera degli atomi di carbonio i carbossili si troveranno solo momentaneamente nella posizione malenoide, opportuna all'eliminazione dell'acqua.

(1) Liebig's Annalen, 75, 293.

(2) Ann. de chim. et physique [3] XXXIV, 30

« Perciò credo che la formazione e la scomposizione dei nuclei non sieno fenomeni perfettamente inversi, inquantochè nella prima ha influenza, oltre che il numero degli atomi che prendono parte alla formazione del nucleo stesso ed i radicali alchilici che esistono nella molecola, anche la possibilità della molecola stessa di assumere momentaneamente altre configurazioni, più o meno lontane da quella più opportuna per la reazione intramolecolare.

« Infine, voglio notare ancora che la velocità della scomposizione di questi nuclei, tale quale viene ora determinata coi metodi dinamici, non dovrebbe essere l'espressione esatta della stabilità dei nuclei stessi. Questa velocità è molto probabile che sia, anzi, influenzata dal volume molecolare del nucleo stesso, dall'attrito che trova la molecola a muoversi e così via. È appunto per ciò che mi propongo di ricercare poi di coordinare le velocità di scomposizione, delle diverse imide colle loro proprietà volumetriche, ottiche, e termiche per vedere se, per mezzo di un tale studio comparativo, si possa giungere a formarsi un concetto più esatto della statica molecolare ».

Chimica. — *Sulla stabilità delle imide succiniche sostituite nell'azoto.* Nota di A. MIOLATI e E. LONGO, presentata dal Socio CANNIZZARO.

Geologia. — *Ancora sulla origine e sulla età dei tufi vulcanici al nord di Roma.* Nota dell'ing. E. CLERICI, presentata dal Socio CAPELLINI.

Queste due Note saranno pubblicate nel prossimo fascicolo.

P. B.