

ATTI  
DELLA  
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

---

SERIE QUINTA

---

RENDICONTI

---

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

---

VOLUME XIX.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

---

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

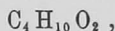
1910

Chimica. — *Azioni chimiche della luce*. Nota XV del Socio G. CIAMICIAN e di P. SILBER.

Nella presente Nota diamo una breve descrizione di alcune esperienze che avevamo incominciato molti anni addietro e che ora abbiamo ripreso; esse trattano dell'azione reciproca che si impegna alla luce fra alcoli e chetoni e forma in certo modo la continuazione della nostra quinta Comunicazione (<sup>1</sup>).

*Acetone ed alcool metilico*. — Il miscuglio delle due sostanze nel rapporto di una parte del primo per due del secondo, in tutto 660 cc., rimase esposto per molto tempo alla luce. Il prodotto venne anzitutto distillato a b. m. e poi con vapore acqueo. Nella prima operazione passano segnatamente le sostanze rimaste inalterate; nella seconda un miscuglio di vari corpi, che vennero spostati dalla loro soluzione acquosa con carbonato potassico: essi bollono da 80° fino a 180°. Di questi non ci siamo occupati per ora.

Quello che a noi maggiormente interessava era la parte che resta indietro nella distillazione con vapore acqueo. La soluzione rosso-bruna venne anche essa saturata con carbonato potassico ed il prodotto estratto con etere. Esso venne distillato prima a pressione ridotta a 11 mm.: la porzione principale bolliva a 85°-90°, il resto fino a 110°. A pressione ordinaria la massima parte passò a 177°-180° (12 gr.). Per l'analisi si raccolse il prodotto bollente a 178°. La sua composizione corrisponde alla formula



che è quella di un prodotto di addizione dell'alcool metilico e l'acetone. Esso è il *glicole isobutilenico*, preparato dal Nevolé (<sup>2</sup>) e studiato poi dal Wagner (<sup>3</sup>), che bolle, secondo questi autori, a 176°-178°.

Per accertarne la costituzione, lo abbiamo bollito, secondo la indicazione di Wagner, con acido solforico ed abbiamo ottenuto l'isobutirraldeide, la quale a sua volta venne riconosciuta trasformandola in acido isobutirrico con ossido d'argento ed analizzando il suo caratteristico sale argenteo.

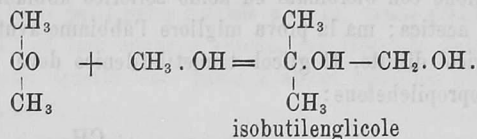
Come si vede, la reazione che si impegna fra l'acetone e l'alcool metilico è in parte della stessa indole di quella che, parzialmente, avviene fra

(<sup>1</sup>) Questi Rendiconti, vol. 12, serie V, II pag. 235, 1903.

(<sup>2</sup>) Bul. de la Soc. chimique de France, 27, pag. 63 (1877).

(<sup>3</sup>) Berichte, 21, pag. 1232.

il benzofenone e l'alcool benzilico, da noi descritta nel 1903 e nel 1904 (1): in quest'ultimo caso si forma il trifenilglicole di Gardeur.



Essa appartiene al tipo delle ossidazioni e riduzioni reciproche, che tanto spesso vengono favorite dalla luce ed è specialmente interessante perchè costituisce il caso più semplice e fondamentale della reazione fra alcoli e chetoni.

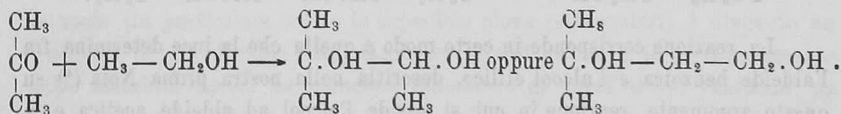
*Acetone ed alcool etilico.* — Alla luce venne esposto durante l'estate e l'autunno un miscuglio delle due sostanze fatto nel rapporto di una del primo per due del secondo: in tutto 2 litri. Il trattamento fu analogo a quello precedente: anche in questo caso non ci siamo occupati per ora della parte volatile col vapore acqueo, che passò fra gli 80 ed i 180°.

Il residuo della distillazione a vapore, lievemente acido, colorato in rossastro, venne saturato con carbonato potassico ed estratto con etere. Distillato alla pressione di 11 mm., passò in gran parte a 80-85° (26 gr.), il resto fra 85° e 110° (7,5 gr.). Rettificando a pressione ordinaria, si ebbe quale punto di ebollizione della parte principale 177°.

Il prodotto è un liquido dell'aspetto della glicerina, ed ha la composizione corrispondente a la formola



confermata dalla determinazione crioscopica in soluzione acquosa. Anche in questo caso dunque avviene un'addizione dell'alcool all'acetone, ma la formazione del glicol può farsi in due modi diversi:



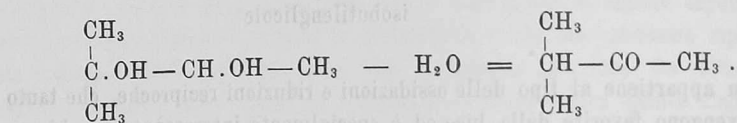
Il nostro prodotto era certamente un miscuglio, malgrado il suo punto di ebollizione abbastanza fermo: questo è provato dal suo contegno coll'anidride benzoica (benzoati) e coll'isocianato di fenile. La ricerca dovrà però essere ripetuta su più vasta scala. Si può però ammettere che nel prodotto da noi

(1) Vedi questi Rendiconti, loc. cit. e Gazzetta chimica, 34, II, pag. 132 (1904).



ottenuto sia stato presente il *glicole trimetiletilenico* del Wurtz, che corrisponde alle prime delle due formole e che bolle a 177° (1).

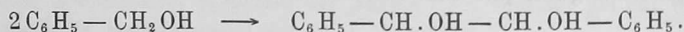
Per ossidazione con bieromato ed acido solforico abbiamo ottenuto acetone ed aldeide acetica; ma la prova migliore l'abbiamo avuta nel contegno coll'acido solforico diluito. Il glicol trimetiletilenico deve dare in questo modo il metilisopropilchetone:



Bollendo il nostro prodotto con acido solforico diluito (1 a 5) e distillando ripetutamente per accumulare sulle prime porzioni la parte volatile, si ebbe, per spostamento con carbonato potassico, un chetone, che doveva essere il suddetto metilisopropilchetone, perchè esso dette il semicarbazone preparato recentemente da Trasciatti (2) nel laboratorio del prof. Balbiano. Questo autore trovò il punto di fusione a 110°, noi a 112°, cristallizzando il prodotto dall'etere petrolico, da cui si separa in una massa bianca cristallina. Ripetendo la stessa operazione con un campione del glicole preparato secondo Wagner (3) dal trimetiletilene, abbiamo ottenuto un semicarbazone fondente del pari a 112°, che mescolato in parti uguali al nostro, mantenne lo stesso punto di fusione.

Come si è detto, ci riserbiamo di ritornare su questa reazione per studiarla integralmente, ma ci sembra di qualche interesse estenderla anche ad altri chetoni, aldeidi ed alcoli per vedere quale sia il suo andamento generale.

*Acetone ed alcool benzilico.* — In questo caso non siamo riusciti ad ottenere un prodotto di addizione delle due sostanze. Sembra invece che avvenga soltanto l'ossidazione dell'alcool benzilico a spese dell'acetone, perchè si formano i due *idrobenzoini*



La reazione corrisponde in certo modo a quella che la luce determina fra l'aldeide benzoica e l'alcool etilico, descritta nella nostra prima Nota (4) su questo argomento, reazione in cui si ossida l'alcool ad aldeide acetica e la benzaldeide si riduce dando gli idrobenzoini. Non abbiamo ricercato il prodotto di riduzione dell'acetone, che sarà stato forse l'alcool isopropilico.

(1) Beilstein, I, pag. 264.

(2) Gazzetta chimica, 29, II, pag. 92.

(3) Berichte, 21, pag. 1234.

(4) Questi Rendiconti, serie 5ª, vol. X, I, pag. 99 e Gazzetta chimica, 32, I, pag. 435 (1902).

La soluzione di 92 gr. di alcool benzilico in 185 gr. di acetone fu esposta al sole durante i mesi di estate ed autunno. Il liquido senza colore risultante, spogliato dalla parte volatile a b. m., venne distillato a pressione ridotta (13 mm.) ed indi anche a vapore, per liberarlo dall'alcool benzilico rimasto inalterato. Quello che passa è alcool benzilico puro, dal punto di ebollizione 204-206°.

Il residuo si rapprende in una massa cristallina, che venne seccata sull'acido solforico (31,5 gr.) ed indi estratta ripetutamente a caldo con etere petrolico. La parte maggiore resta indietro ed è formata dall'*idrobenzoïno*, che purificato dall'alcool, si presentò in pagliette splendenti dal punto di fusione 137-138°. Gli autori danno come punto di fusione di questo corpo 138° (1).

La parte asportata dall'etere petrolico si dimostrò costituita dall'*isoidrobenzoïno*; purificata dall'alcool e poi dal benzolo dette tavole senza colore dal punto di fusione 121°, mentre nella letteratura si trova per questa sostanza il punto di fusione 119-120° (2).

Anche sull'azione della luce sul miscuglio di etere ed acetone abbiamo delle vecchie esperienze incomplete, che devono essere riprese. Si forma un composto dal punto di ebollizione 139-140°, di cui non abbiamo ancora accertato la composizione.

Per ultimo ci è grato ricordare l'aiuto efficace e diligente, che, nella parte recente di questi studi, ebbero a prestarci i dott.ri Ugo Pestalozza e Luigi Vecchiotti.

**Meccanica.** — *Sulla resistenza che provano le superficie piane mobili nell'aria.* Nota di P. BURGATTI, presentata dal Socio T. LEVI-CIVITA.

La determinazione della resistenza esercitata dall'aria contro le superficie in moto (in particolare contro le superficie piane rettangolari) è divenuto un problema di grandissima importanza per la costruzione e il perfezionamento delle macchine aeree. Le numerose esperienze di quest'ultimi vent'anni, da Dines e Langley fino a quelle recenti dell'ing. Eiffel, furono istituite principalmente allo scopo di determinare il coefficiente  $K$  nella celebre formula di Newton

$$(0) \quad R = K \rho \sigma v^2;$$

ove  $\rho$  è la densità,  $\sigma$  l'area della superficie (piana),  $v$  la velocità del moto rettilineo uniforme. Fra i risultati ottenuti regna un grande disaccordo; pur

(1) Beilstein, II, pag. 1100.

(2) *ibid.*, pag. 1102.