

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCVII.

1910

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XIX.

2° SEMESTRE.



ROMA
TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1910

Il monosolfuro giallo che ho pure descritto subisce l'idrolisi eliminando il solfo come idrogeno solforato. Esso si comporta però diversamente dalla forma nera, non produce silice solubile nè il composto che ho ora descritto; genera invece una sostanza bianca insolubile, che con gli alcali svolge energeticamente idrogeno. Questo composto si ravvicina per i suoi caratteri ai silicoossidruri più semplici come l'anidride silicoformica e gli acidi silicoossalici.

Questo diverso comportamento porterebbe ad ammettere che le due forme si dovrebbero considerare diversamente costituite. Sto compiendo lo studio di questi prodotti di idrolisi.

Da quanto ho esposto risulta stabilita l'esistenza del monosolfuro di silicio, Si S, in due forme diverse: una nera compatta che può assumere un aspetto vetroso, ed una polverulenta gialla; e che queste due forme si generano per sublimazione di una delle due di esse, sublimazione che si rende manifesta alla pressione di 20-30 mm. a temperatura di 940-980°. Inoltre anche dai fenomeni di idrolisi risulta che la forma nera compatta si deve considerare come un vero e proprio composto e non come una miscela di silicio amorfo e bisolfuro.

Infine noterò che non si può escludere l'ipotesi di Sabatier, che i sottosolfuri di silicio siano instabili a bassa temperatura. Occorrerà estendere le ricerche ed anche riprendere lo studio del bisolfuro per precisarne le proprietà ed i rapporti col monosolfuro.

Esprimo vivi ringraziamenti al prof. Carrara, nel cui laboratorio ho eseguito queste ricerche, e che mi fu largo di illuminati consigli.

Chimica. — *Azione della luce sull'aldeide benzoica in presenza di iodio* ⁽¹⁾. Nota di L. MASCARELLI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

Brevemente accenno qui ai risultati avuti nello studio della parte oleosa semisolida, che rimane nel palloncino a distillazione frazionata dopo che è stato distillato il benzoato di benzile ⁽²⁾. Quest'olio gommoso giallo proveniente da uno dei tubi, di cui già si parlò in una Nota precedente, mostrava col tempo lieve tendenza a depositare cristallini; perciò lo si riprese dapprima con gasolina, che sciolse la parte più scorrevole, e il residuo, che conteneva ancora un po' di acido benzoico, fu lavato in soluzione eterea con carbonato sodico: l'etere lasciò una sostanza gommosa, che col lungo riposo

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

⁽²⁾ Vedi le Note precedenti: Rend. R. Accad. dei Lincei, 1910, I, 383; id., 1910, I, 562, di cui questa è un seguito.

andò separando esili cristalli. Isolati questi su piastra porosa e ricristallizzati opportunamente erano bianchi e fondevano a 157° (gr. 0,5 circa).

L'analisi elementare ed il contegno chimico di questa sostanza mostrano che si trattava di isobenzile. Infatti:

gr. 0,1302 di sostanza diedero gr. 0,3809 di anidride carbonica e gr. 0,0565 di acqua.

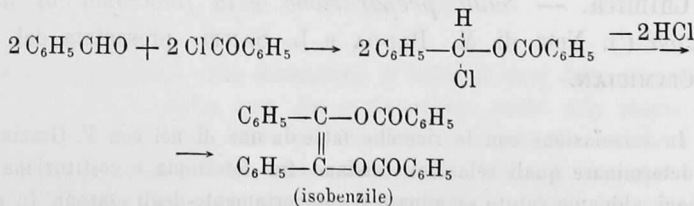
In cento parti:

Calcolato per C ₂₈ H ₂₀ O ₄ .	Trovato
C 79,99	79,79
H 4,77	4,86

Il prodotto, bollito con idrato di potassio in soluzione alcoolica, diede origine ad acido benzoico e a benzoïno: quest'ultimo, ricristallizzato da alcool acquoso, fondeva a 135° e riduceva il liquore di Fehling.

Come è noto, questi prodotti della saponificazione con potassa alcoolica sono appunto quelli che, assieme ad altri criteri, servirono a Klinger e Standke (1) per stabilire la struttura dell'isobenzile.

Per spiegare il modo di formazione nelle condizioni nostre non bisogna dimenticare, che già Klinger e Schmitz (2) facendo agire sodio metallico su una soluzione di cloruro di benzoile e benzaldeide in etere secco ottennero, sebbene in piccola quantità, l'isobenzile. L'originarsi di isobenzile in tali condizioni venne dagli autori interpretato come dovuto alla formazione intermedia di un prodotto d'addizione tra aldeide benzoica e cloruro di benzoile, prodotto che poi eliminerebbe acido cloridrico per dare l'isobenzile secondo lo schema:



Nel caso nostro può servire la stessa interpretazione avendo a che fare con aldeide benzoica e ioduro di benzoile, proveniente dall'azione dello iodio sull'aldeide sotto l'influenza della luce (3).

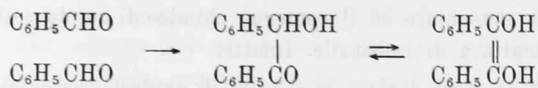
Però, oltre a questa ipotesi, si può avanzarne un'altra. Non è improbabile che l'aldeide benzoica possa formare in un primo tempo il benzoïno,

(1) Ber. d. d. Ch. Gesell. 24, 1264 (1891).

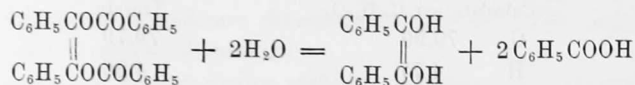
(2) Ber. d. d. Ch. Gesell., 24, 1276 (1891).

(3) Mascarelli, Rend. R. Accad. Lincei, 19, I, 386 (1910).

il quale con ogni verosimiglianza esisterà in equilibrio colla sua forma tautomera:

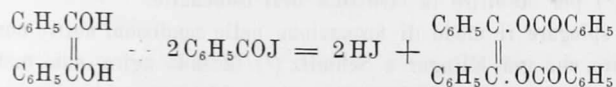


Questa forma tautomera rappresenterebbe, come è facile scorgere, il glicol che dovrebbe originarsi nella saponificazione dell'isobenzile:



senonchè, esso è instabile e nella saponificazione subito si trasforma nell'assetto più stabile rappresentato dal benzoino.

Questo glicol, proveniente per tautomeria del benzoino, trovandosi poi in presenza di ioduro di benzoile potrà eterificarsi per dare l'isobenzile secondo lo schema:



Per risolvere la questione occorre fare esperienze in proposito: alcune di queste sono già in corso.

Chimica. — *Sulla preparazione e la fototropia di alcuni osazoni* ⁽¹⁾. Nota di M. PADOA e L. SANTI, presentata dal Socio G. CIAMICIAN.

In correlazione con le ricerche fatte da uno di noi con F. Graziani ⁽²⁾, per determinare quali relazioni esistano fra fototropia e costituzione negli idrazoni, abbiamo voluto esaminare il comportamento degli osazoni. In queste sostanze venne rilevata la fototropia da H. Biltz ⁽³⁾, il quale ottenne una serie di osazoni ossidando dei fenilidrazoni. Noi abbiamo voluto esaminare degli osazoni derivanti da altre idrazine, come le totil- e le naftil-idrazine; abbiamo incontrato delle notevoli difficoltà nella loro preparazione, tuttavia abbiamo potuto ottenere puri 6 composti, alcuni dei quali sono assai interessanti dal punto di vista della fototropia; ma finora, anche riunendo le

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

⁽²⁾ M. Padoa e F. Graziani. *Questi Rendiconti*, 1909, II, 269, 558; 1910, I, 489.

⁽³⁾ *Zeitschrift für phys. Chemie* 30, 527.