

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCCX.

1913

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME XXII.

1° SEMESTRE.



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1913

Facendo questo per tutti gli elementi si ottengono tanti punti quanti sono gli elementi presi in considerazione; i quali presentano un aggruppamento la cui proiezione sul piano xy è la configurazione di Schmidt, mentre la proiezione sul piano xz è la iperbole equilatera avente per assintoti l'asse delle x e l'asse delle z , e per semiasse $2,53 \times \sqrt{2}$.

Come ho precedentemente rilevato, le nostre attuali conoscenze delle costanti elementari conducono alla conclusione che nel cilindro iperbolico di rappresentazione una sola falda è utilizzabile; ma se, in condizioni cosmiche diverse dalle presenti, potessero esistere elementi con costanti fisiche negative, i loro punti rappresentativi dovrebbero evidentemente trovarsi nella falda opposta.

Ho voluto dare all'Accademia una notizia preliminare di questo mio tentativo di rappresentazione spaziale degli elementi, riservandomi di svilupparlo ulteriormente mano a mano che la iniziata revisione delle loro costanti o nuove determinazioni mi avranno fornito i dati occorrenti.

Chimica. — *Sulla reazione Angeli-Rimini delle aldeidi* ⁽¹⁾
(Risposta al prof. ANGELI). Nota del Corrisp. L. BALBIANO.

Ho tardato finora a rispondere alla Nota del prof. Angeli ⁽²⁾ sullo stesso argomento, perchè aspettavo ch'egli pubblicasse per esteso, come aveva annunciato, il suo lavoro, ed anche per togliere da parte mia, l'apparenza di qualsiasi sapore polemico alla nostra controversia. Ora trascorso un anno, non vedendo comparire la Memoria dettagliata, pubblico questa breve ed ultima Nota che risponde alle osservazioni da lui fattemi nella citata *risposta*.

Anzitutto osservo che se nel saggio Angeli-Rimini fatto sui composti di disidratazione dei glicoli ottenuti nell'ossidazione aceto-mercurica dei derivati propenilici, io ho adoperato un'eccessiva quantità di alcali, è perchè nelle prime pubblicazioni dello stesso prof. Angeli — che adoperava come reagente la soluzione acquosa del sale sodico dell'acido nitroidrossilaminico $H^2N^2O^3 + 2NaOH$ — ed in quella del prof. Rimini, non si trova per niente accennato alla limitazione dell'alcali, perciò l'aver ottenuto la reazione cromatica col sale ferrico nel caso mio speciale, operando nelle *precise* condizioni fino allora stabilite dai due autori della reazione mi autorizzava *allora*

atomico crescente, fino al cloro, non volendo far rilevare per ora che quanto riguarda la posizione dell'idrogeno rispetto agli altri elementi.

⁽¹⁾ Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica organica del R. Politecnico di Torino.

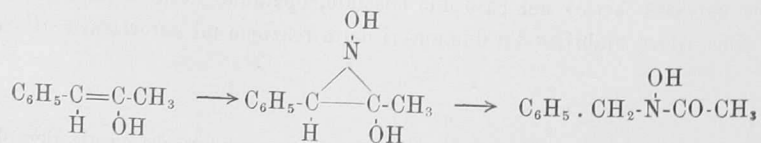
⁽²⁾ Rend. R. Accad. Lincei, seduta 19 maggio 1912, pag. 622.

a concludere all'esistenza di un composto a funzione aldeidica e non chetonica, cosa che per me era completamente indifferente e di nessuna importanza per lo studio e sviluppo della mia reazione di ossidazione. Perciò non mi pare opportuna l'osservazione che il prof. Angeli fa in calce alla sua Nota a pag. 622, e s'egli mi avesse usato la cortesia di farmi leggere la sua Nota prima della stampa, come ho ritenuto doveroso farlo io per la risposta alla sua prima Nota, si sarebbe risparmiato un atto che non è certamente indicato nelle buone regole di monsignor Della Casa.

Ciò premesso entro nel corpo della questione.

La reazione Angeli-Rimini coll'acido del Piloty serve a differenziare le aldeidi dai chetoni quando si faccia col sale sodico di esso acido, ma se si opera nelle condizioni di alcalinità ben precisate dal prof. Rimini od in quelle non precisate del prof. Angeli e del Velardi (1), si corre il rischio di confondere alcuni chetoni con aldeidi, perchè si ha la reazione cromatica — quindi, pur riconoscendo il merito grandissimo del prof. Angeli per il perfezionamento introdotto in confronto dei metodi prima impiegati per la ricerca delle aldeidi, sarebbe stato desiderabile però una maggior specificazione riguardo all'alcalinità del mezzo. Il dire che avendo « io riconosciuto che la sua reazione può essere impiegata come diagnostica delle aldeidi quando invece di sovrasaturare con alcali adoperi il sale sodico dell'acido del Piloty in altre parole in presenza di una quantità di alcali maggiore ancora di quella che io ho prescritta per il saggio qualitativo » è una chiacchiera sofistica, perchè egli non ha mai prescritto esattamente questa quantità — non dando allora importanza all'eccesso dell'alcali — ed anche inutile perchè non sappiamo, per ora, la reazione quantitativa di idrolisi del sale di Piloty nelle condizioni dell'esperimento.

Il fenilacetone, disse dapprima il prof. Angeli, dà aldeide benzoica coll'alcali ed è questa che dà l'acido benzidrossamico, isolato poi dal sale di rame e quindi la reazione cromatica col sale ferrico. Però nella sua seconda Nota trova un altro composto ch'egli caratterizza come derivato acetilico della benzilidrossilamina. Questo composto sarebbe isomero con quello che io facevo derivare (2) dal prodotto di addizione del nitrossile « = N. OH » alla forma enolica del fenilacetone. Non ci vorrà gran perspicacia nel lettore per rilevare la derivazione dei tre composti.



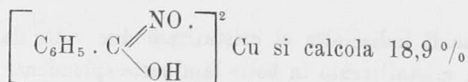
(1) Gazz. chim. ital., 1904, pag. 66.

(2) Rend. R. Accad. Lincei, 1911, pag. 248.

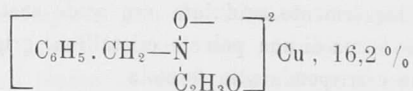
Aggiungerò ancora che nel mio modo di operare, apparentemente identico a quello del prof. Angeli, in qualche caso è stato il prodotto predominante. Ciò dipende certamente dalle quantità rispettive delle due forme tautomere del chetone sul quale si opera.

Un punto però sul quale debbo insistere perchè rappresenta un dato di fatto e non un'interpretazione e sul quale il prof. Angeli sorvola, è il quantitativo in rame del miscuglio dei sali greggi, che egli non ritiene utile di determinare. Secondo lui l'analisi immediata del miscuglio degli acidi gli avrebbe svelato l'acido benzidrossamico e l'acetilbenzilidrossilamina, come componenti principali quando i sali di rame siano ben lavati con acqua, alcool ed etere. Ora io osservo che il quantitativo di rame di questi sali è inferiore al tenore di rame che io ho trovato che raggiunge il 23,7 ed il 27,8 % nel miscuglio disseccato a 170°.

Infatti pel sale dell'acido benzidrossamico



— pel sale dell'acetilbenzilidrossilamina



ed anche ammesso, come suppone il prof. Angeli che la colorazione *verde-cromo* o *verde-erba* del miscuglio sia dovuta a piccola quantità del sale ramico del fenilacetone, questo composto $\left(\text{C}_6\text{H}_5 - \underset{\text{H} \quad \text{O}-}{\text{C}=\text{C}} - \text{CH}_3 \right)^2 \text{Cu}$ conterrebbe 19,3 % di rame.

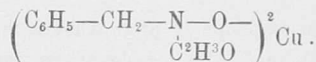
Ho voluto perciò ripetere questa parte dell'esperienza ed analizzare anche il miscuglio degli anioni più idrogeno accompagnandolo colla determinazione del quantitativo in rame delle diverse frazioni. Ho perciò estratto con etere acetico il complesso del sale di rame, dopo averlo trattato con acido solforico diluito e sul residuo dell'estratto etereo, massa cristallina, colorata in bruno e un po' peciosa, ho operato un frazionamento con quantità limitata di acqua alla temperatura ordinaria. Gr. 0,68 di acidi greggi ottenuti da gr. 10 di fenilacetone, agitati per circa 3 ore con 10 cm³ di acqua alla temperatura ambiente dettero un filtrato scolorito, che svaporato nel vuoto sull'acido solforico lasciò un residuo cristallino bianco pesante gr. 0,122 fusibile tra 85° e 90° in un liquido rosso. Ridisciolto in acqua e trattato con soluzione satura, leggermente acidulata con acido acetico, di acetato ramico, dette un precipitato *verde-cromo* o *verde-erba*, microcristallino che contiene 27,6 % di rame. Questo sale riscaldato con ogni precau-

zione deflagra vivamente. Per determinare il rame per calcinazione ho usato l'artificio di riscaldare la sostanza introdotta in un piccolo crogiuolo di porcellana col coperchio e pesato in un crogiuolo di platino capace e coperto.

Riscaldando lentamente il crogiuolo di platino coperto dall'orlo al fondo, si arriva a moderare la temperatura e quindi la decomposizione in modo che la deflagrazione non proietti materia fuori del crogiuolo di porcellana coperto che è nell'interno. Dai gr. 0,122 di acidi ottenni gr. 0,0548 di sale di rame lavato con acqua poi con alcool ed etere ed infine disseccato fino a costanza di peso nel vuoto su acido solforico.

Gr. 0,0269 sale dettero	gr. 0,0091 CuO	Cu % 27,02
" 0,0091 " " "	" 0,0033 " "	" 28,3
" 0,0167 " " "	" 0,0058 " "	" 27,7
		Media 27,6

La porzione di acidi indisciolta si cristallizzò due volte dall'alcool acquoso bollente, e si ha cristallizzato in belle laminette splendenti il derivato acetilico della benzilidrossilamina fusibile a 123-125°, che col cloruro ferrico dà intensa colorazione rosso-viola e che in soluzione idroalcolica precipita colla soluzione — leggermente acidulata con acido acetico — di acetato ramico, il sale sotto forma di una polvere cristallina, grigio-violaceo, il cui quantitativo in rame corrisponde alla formola



Gr. 0,0823 sale disseccato sul vuoto su acido solforico dettero alla calcinazione gr. 0,0166 di CuO

Cu % Trov. 16,11 Calc. 16,22.

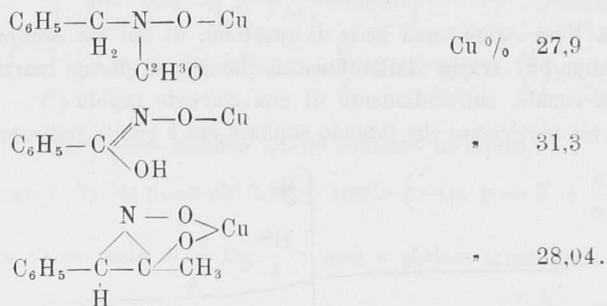
Le acque madri idroalcoliche ridotte a metà volume depositarono una piccola quantità di acetobenzilidrossilamina, che venne filtrata e dal liquido si precipitò con soluzione — acidulata con acido acetico — di acetato ramico il benzidrossamato ramico, col suo colore *azzurro chiaro caratteristico*. La quantità di questo sale secco nel vuoto sull'acido solforico ammonta a gr. 0,0264 che alla calcinazione dettero gr. 0,0064 di CuO e quindi

Cu % Trov. 19,3 Calc. 18,93.

Da queste esperienze risulta quindi che il prodotto principale, circa $\frac{2}{3}$ del miscuglio dei sali di rame, è formato dall'acetilbenzilidrossilamina e la terza parte è una miscela di acido benzidrossamico e di un composto X, il cui sale di rame contiene 27,6 % di Cu.

Sarà questo composto il sale ramoso dell'acetilbenzilidrossilamina, od una miscela con benzidrossamato ramoso, oppure il sale ramico del composto di addizione del nitrossile « = N—OH » alla forma *enolica* del fenilacetone?

Tutti e tre questi composti richiedono un quantitavo di rame molto elevato.



Non ho più sostanza da controllare questa supposizione e lascio al prof. Angeli la cura, se lo riterrà interessante, di risolvere il problema sperimentale. Per me importa solo far rilevare che, anche il quantitativo di rame dei composti azotati ottenuti dai carbonilici nella disidratazione dei glicoli, tanto per il tenore in azoto, quanto per il rame, possono simulare la composizione dei composti ritenuti derivare dalle aldeidi *isomere*, cosa d'altronde anche ammessa dal prof. Angeli; e d'altra parte la disidratazione del miscuglio dei sali di rame può simulare anche un complesso con acqua di cristallizzazione, perchè l'azione del calore sul benzidrossamato di rame fa eliminare da questo composto dapprima acqua, solo a temperatura più elevata subisce una più profonda decomposizione. Perciò il dato di fatto del quantitativo di acqua 14,03 % ⁽¹⁾ perduto alla temperatura di 170° dal complesso dei sali di rame permane, devo però modificare l'interpretazione attribuendo ad acqua di composizione di una parte dei sali componenti la miscela, quella che si ritenne acqua di cristallizzazione del composto $\text{C}_9\text{H}_9\text{NO}_2\text{Cu}, 2\text{H}_2\text{O}$.

Con ciò, da parte mia, ritengo *definitivamente* chiusa la controversia col prof. Angeli, controversia che si dibatteva da più anni amichevolmente per lettera e che non sarebbe venuta al pubblico dibattito, almeno in quella forma, se non interveniva la pubblicazione aggressiva e ridicola di un mio antico collaboratore, il quale spinto da non so quale motivo o suggestionato forse da qualche interessato, ha dimostrato la sua inettitudine alla critica sperimentale.

⁽¹⁾ Rendic. R. Accad. Lincei, 1912, pag. 391.