

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

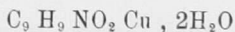
Chimica. — *Ancora due parole al prof. L. Balbiano.* Nota del Socio A. ANGELI.

Il prof. L. Balbiano, a proposito di alcuni appunti che io aveva fatto ad esperienze sue (novembre 1911) <sup>(1)</sup> mi ha risposto con qualche ritardo (marzo 1912) <sup>(2)</sup> perchè, dice lui, ha voluto corredare la sua risposta con i necessari fatti sperimentali. E nella sua Nota infatti si trovano riportati i dati analitici che riguardano il composto ramico da lui ottenuto dal fenil-acetone, determinati con quella esattezza e scupolosità che sono in lui abituali e che lo portano ad affermare: *da questi dati mi ritengo autorizzato a concludere che il sale ramico è rappresentato dalla formola*



Ciò lo portava, come conseguenza logica, anche ad escludere la presenza, da me affermata, dell'acido benzoidrossammico, aggiungendo che si tratta puramente di una mia supposizione, non corredata da fatti sperimentali quantitativi.

Sebbene le asserzioni del prof. Balbiano sieno ben determinate e recise, io ho egualmente giudicato opportuno di ripetere le esperienze sue, apportando loro però quelle modificazioni che il più elementare buon senso mi suggeriva. Ed il riassunto di queste ricerche (maggio 1912) si trova esposto nella Nota successiva <sup>(3)</sup>, dalla quale risulta che *il sale*



*del prof. Balbiano è costituito da un miscuglio di sali.*

Sembra però che nemmeno il prof. Balbiano sia rimasto persuaso di quanto io aveva trovato e perciò egli a sua volta ha stimato conveniente di ripetere le esperienze mie, seguendo però le mie prescrizioni; ne risultò che non solo si tratta di un miscuglio di sali di rame, ma che nemmeno reggono più le due molecole di acqua di cristallizzazione che egli giudicò opportuno di incorporare al suo prodotto, giacchè egli stesso conclude (maggio 1913) <sup>(4)</sup>: *devo però modificare l'interpretazione attribuendo ad acqua di composizione di una parte dei sali costituenti la miscela quella che si ritenne acqua di cristallizzazione.* Non solo ma riconosce che in al-

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., 445.

<sup>(2)</sup> Ibid. vol. XXI (1912), 1° sem., 389.

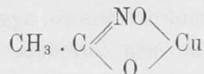
<sup>(3)</sup> Ibid. vol. XXI (1912), 1° sem., 622.

<sup>(4)</sup> Questi Rendiconti, vol. XXII (1913), 1° sem., 575.

cuni casi i  $\frac{2}{3}$  del miscuglio dei sali di rame è formato dall'acetilbenzilidrossilamina, da me isolata e caratterizzata!

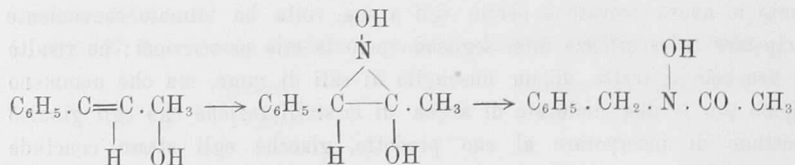
Dopo una ritrattazione di questo genere ognuno comprende che io non avrei altro da aggiungere, se un nuovo dubbio non fosse sôrto nella mente del prof. Balbiano.

Trattanto infatti con acqua il miscuglio di acidi greggi avuti dal suo sale per azione dell'acido solforico diluito, il prof. Balbiano ottenne un prodotto che fonde a 85-90°, il quale con acetato di rame dà un sale che contiene il 27,6% di metallo, vale a dire una quantità molto superiore a quella richiesta dall'acido benzidrossammico e dalla acetilbenzilidrossilamina. Subito però si capisce che il nuovo imbroglio del prof. Balbiano è senza dubbio dovuto al fatto che egli ha analizzato nuovamente un miscuglio; è noto infatti che anche l'acido benzidrossammico è solubile in acqua e che qui si tratta di questo acido mescolato ad un altro che fonde più basso: con tutta probabilità l'acido acetoidrossammico che secco sopra acido solforico fonde a 88° e che proviene dal fenilacetone in modo analogo all'acido benzidrossammico. Il suo sale di rame (1):

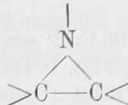


contiene il 46,5% di metallo e perciò è facile comprendere come un miscuglio dei due sali di rame, quello dell'acido benzidrossammico (che ne contiene il 18,9%) e quello dell'acido acetoidrossammico possa essere in pieno accordo con le esatte determinazioni quantitative del prof. Balbiano, senza aver bisogno di ricorrere alle costruzioni grafiche di cui è corredata la sua Nota.

Devo toccare un altro punto ancora. Il prof. Balbiano quando vuole spiegare la formazione dell'acetilbenzilidrossilamina, dice che non ci vorrà gran perspicacia nel lettore per rilevare la derivazione dei tre composti:

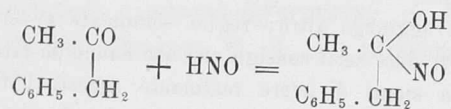


Forse sarà perchè io non possiedo la perspicacia cui egli allude, ma confesso che il termine ipotetico di mezzo che egli tira in ballo non mi persuade affatto, giacchè esso contiene uno di quelli anelli:

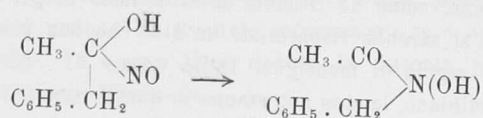


(1) Gazzetta Chimica, vol. XXXI (1901), parte 2ª, 92.

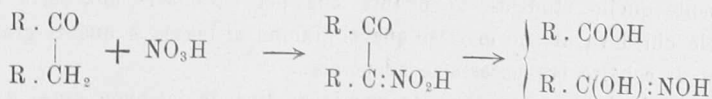
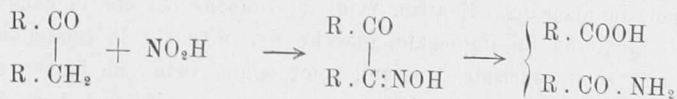
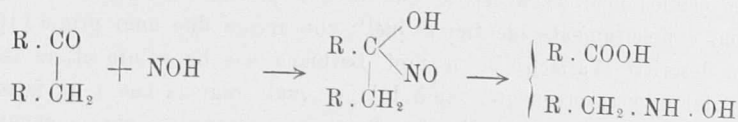
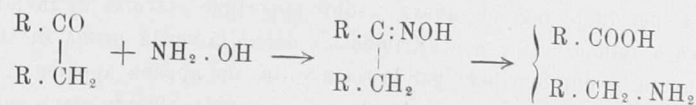
la cui esistenza non venne finora constatata con sicurezza. Io invece preferirei ammettere che in una prima fase il nitrossile si addiziona al carbonile, come è stato dimostrato da O. Baudisch <sup>(1)</sup> per altri casi:



e che sia appunto questo termine che si isomerizza in seguito ad una trasposizione analoga a quella di Beckmann per le ossime:



Per meglio porre in rilievo queste analogie, dirò che idrossilammina e nitrossile reagiscono col gruppo carbonilico, mentre invece l'acido nitroso e l'acido nitrico (nitrato di etile in presenza di etilato sodico, secondo quanto a suo tempo io ho proposto) reagiscono col metilene. E rappresentando le sostanze che dapprima si formano, e successivamente i loro prodotti di scissione, avremo il seguente schema che meglio pone in rilievo le analogie in parola:



In ogni caso si forma lo stesso acido assieme ai prodotti di successiva ossidazione dell'ammina.

E fu basandomi sopra queste considerazioni che io ho trovato che la acetilbenzilidrossilammina da me isolata dal miscuglio di sali del prof. Bal-

<sup>(1)</sup> Berliner Berichte, 45 (1912), 1775.



biano, si forma con rendimento molto migliore quando si operi con etilato sodico ed alcool assoluto. L'azione del nitrato di etile in presenza di etilato sodico sopra il fenilacetone è stata studiata da L. Alessandri e da me ancora lo scorso anno.

Per oggi non aggiungo altro; voglio solamente avvertire il prof. Balbiano che prima di dare certi consigli che non hanno da fare con la chimica, bisogna essere ben sicuri di avere realmente esposti i fatti come stanno, vale a dire di avere detta tutta la verità, ciò che il prof. Balbiano ha dimenticato di fare, oppure l'ha fatto a modo suo. Egli dice infatti che se il prof. Angeli « mi avesse usata 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 ».

No, prof. Balbiano, le cose non stanno in questi termini: la prima Nota che egli ha scritta, nel settembre 1911 <sup>(1)</sup> era solo in apparenza rivolta contro il suo collaboratore dott. Paolini, mentre in realtà era diretta contro di me, allo scopo di screditare la reazione mia, che egli non ha saputo applicare, e perciò dare esclusivamente ad essa la colpa di tutti gli errori nei quali egli è successivamente caduto. E proprio questa Nota egli l'ha fatta stampare senza prima farmela leggere, vale a dire senza usarmi quella tale cortesia che egli avrebbe pretesa in seguito da me e perciò io gli ho respinto senz'altro il manoscritto della sua seconda Nota (maggio 1912) <sup>(2)</sup> che egli, non so per quale ragione, aveva creduto opportuno stavolta di inviarmi.

Le cose stanno così e non altrimenti, e perciò la verità prima di tutto. Vero è invece, e qui lo ripeto per la terza volta, che appena apparso il suo lavoro (1906) io l'ho avvertito che le sue presunte aldeidi erano invece chetoni e precisamente identici a quelli che ancora due anni prima (1904) aveva descritti Wallach: se il prof. Balbiano non ha voluto allora tenere conto del mio avvertimento, saprà lui per quale ragione non l'ha fatto.

Ora poi, in mancanza di altro, vien fuori anche col dar la causa all'eccesso di alcali da lui impiegato, giacchè egli dice che le condizioni di alcalinità non sono precisate; ragioni, come ognuno vede che fanno venire alla mente quello studente di pittura che per riprodurre una certa tinta del cielo chiedeva al suo maestro quanti grammi di biacca e quanti grammi di bleu di cobalto era necessario adoperare.

Anche la buona riuscita delle esperienze dipende dal buon senso di chi opera, di quel fattore che in verità non si può valutare in centimetri o grammi o secondi, ma senza del quale è molto facile, per adoperare una frase del prof. Balbiano, dar prova della propria inettitudine alla critica sperimentale.

<sup>(1)</sup> Questi Rendiconti, vol. XX (1911), 2° sem., 245.

<sup>(2)</sup> Questi Rendiconti, vol. XXI (1912), 1° sem., 389.